

Verwendung eines Metallkomplexes als n-Dotand für ein organisches halbleitendes Matrixmaterial, organisches Halbleitermaterial und elektronisches Bauteil, sowie Dotand und Ligand und Verfahren zu seiner Herstellung

Die Erfindung betrifft die Verwendung eines Metallkomplexes als Dotand zur Dotierung eines organischen halbleitenden Matrixmaterials zur Veränderung der elektrischen Eigenschaften desselben, wobei die Verbindung bezüglich des Matrixmaterials einen n-Dotanden darstellt, sowie ein organisches halbleitendes Material enthaltend ein organisches Matrixmaterial und einen Metallkomplex als n-Dotanden sowie ein elektronisches Bauelement mit einem organischen halbleitenden Material, welches mit einem Metallkomplex als n-Dotanden dotiert ist. Die Erfindung betrifft ferner n-Dotanden sowie Liganden und Verfahren zu ihrer Herstellung.

20

Es ist bekannt, organische Halbleiter durch Dotierung hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften, insbesondere ihrer elektrischen Leitfähigkeit, zu verändern, wie dies auch bei anorga-

nischen Halbleitern wie Siliciumhalbleitern der Fall ist. Hierbei wird durch Erzeugung von Ladungsträgern im Matrixmaterial eine Erhöhung der zunächst recht niedrigen Leitfähigkeit sowie je nach Art des verwendeten Dotanden eine Veränderung im Fermi-Niveau des Halbleiters erreicht. Eine Dotierung führt hierbei zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit von Ladungstransportschichten, wodurch ohmsche Verluste verringert werden, und zu einem verbesserten Übergang der Ladungsträger zwischen Kontakten und organischer Schicht. Anorganische Dotanden sind bei organischen Matrixmaterialien aufgrund ihrer hohen Diffusionskoeffizienten meist nachteilig, da sie die Funktion und Stabilität der elektronischen Bauelemente beeinträchtigen. Ferner ist es bekannt, Dotanden über chemische Reaktionen in dem halbleitenden Matrixmaterial freizusetzen, um Dotanden bereitzustellen. Das Oxidationspotential der derart freigesetzten Dotanden ist jedoch für verschiedene Anwendungsfälle wie insbesondere für organische Leuchtdioden (OLED) oftmals nicht ausreichend. Ferner werden bei Freisetzung der Dotanden auch weitere Verbindungen und/oder Atome, beispielsweise atomarer Wasserstoff, erzeugt, wodurch die Eigenschaften der dotierten Schicht bzw. des korrespondierenden elektronischen Bauelementes beeinträchtigt werden.

Ferner haben als Dotanden verwendete organische Verbindungen oftmals ein nicht ausreichend niedriges Oxidationspotential für den jeweiligen Anwendungsfall.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Metallkomplexe als n-Dotanden zur Dotierung eines organischen halbleitenden Matrixmaterials, insbesondere zur Herstellung elektronischer Bauelemente anzugeben, die insbesondere auch zur Herstellung von Elektronentransportmaterialien für organische Leuchtdioden (OLED) ausreichend niedrige Oxidationspotentiale aufweisen, ohne störende Einflüsse auf das Matrixmaterial zu haben, und eine wirksame Erhöhung der Ladungsträgeranzahl in dem Matrixmaterial bewirken und vorzugsweise vergleichsweise einfach handhabbar sind. Ferner ist es eine Aufgabe der Erfindung, geeignete Li-

ganden und Verfahren zur Herstellung der Dotanden bereitzustellen.

5 Diese Aufgaben werden durch die Merkmale der unabhängigen Ansprüche, insbesondere durch die Verwendung von neutralen elektronenreichen Metallkomplexen gelöst. Ferner wird die Aufgabe durch die Bereitstellung eines organischen halbleitenden Materials mit einer Verbindung eines solchen neutralen elektronenreichen Metallkomplexes als n-Dotand gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Dadurch, dass ein elektronenreicher Metallkomplex in neutraler Form als n-Dotand gegenüber dem organischen halbleitenden Matrixmaterial eingesetzt wird, liegt ein wesentlich stärkerer
15 Donor vor, als bei bisher bekannten organischen Donorverbindungen. Ferner können durch die Bereitstellung eines neutralen elektronenreichen Metallkomplexes gegenüber anderen n-Dotanden in Form organischer Verbindung die Donor-Eigenschaften der Verbindung durch Auswahl eines geeigneten Zentralatoms und damit
20 deren Oxidationspotential variiert werden. Die erfindungsgemäßen n-Dotanden weisen somit vorzugsweise ein sehr niedriges Oxidationspotential auf. Vorzugsweise weist der Komplex wenigstens einen organischen Liganden auf, ohne hierauf beschränkt zu sein. Insbesondere kann durch die erfindungsgemäßen n-
25 Dotanden die Leitfähigkeit von Ladungstransportschichten wesentlich erhöht und/oder der Übergang der Ladungsträger zwischen Kontakten und organischer Schicht bei Anwendungen als elektronisches Bauelement wesentlich verbessert werden.

30 Die erfindungsgemäß verwendeten Metallkomplexe stellen vorzugsweise isolierte Moleküle dar, die somit vorzugsweise in der jeweiligen halbleitenden Schicht als isolierte Moleküle vorliegen, die nicht durch chemische Bindungen untereinander und/oder an eine Matrix und/oder an eine andere Komponente fixiert sind.
35 Vorzugsweise werden die Valenzelektronen der Metallzentralatome, abgesehen von den dem Metallatom unmittelbar zuzuordnen-

den Valenzelektronen des Komplexes, somit im wesentlichen oder vollständig von den Liganden des Komplexes und den Metallatomen des Komplexes, die innerhalb der durch die Liganden gebildeten vorzugsweise zumindest im wesentlichen geschlossenen Koordinationssphäre angeordnet sind, bereitgestellt. Vorzugsweise sind
5 sämtliche Metallatome des Komplexes oder sämtliche Metallatome eines äußeren Sphäre des Metallkomplexes an nichtmetallische Liganden, vorzugsweise organische Liganden, koordiniert. Es versteht sich, dass einzelne Metallkomplexe jeweils untereinander oder mit anderen Komponenten wie dem Matrixmaterial gebunden sein können, um gegebenenfalls die Metallkomplexe zu immobilisieren. Hierzu können beispielsweise die Liganden geeignete funktionelle Gruppen aufweisen, die miteinander verbindbar sind, beispielsweise ungesättigte Gruppen, die miteinander unter
10 Bildung eines Oligomeren oder Polymeren linear oder verzweigt reagieren können.
15

Das komplexierte Zentralatom kann eine formale Valenzelektronenzahl VE von 16 oder mehr aufweisen, beispielsweise 18 oder
20 19 oder 20 oder 21 oder mehr Valenzelektronen. Das Zentralatom kann hierbei insbesondere ein Metallatom der ersten Übergangsmetallperiode, ein Metallatom der zweiten Übergangsmetallperiode oder ein Metallatom der dritten Übergangsmetallperiode darstellen. Unabhängig hiervon oder in Kombination hiermit können
25 die erfindungsgemäßen Komplexe zumindest zweikernige Komplexe mit zumindest einer Metall-Metall-Bindung zwischen den Zentralatomen sein, wodurch jeweils besonders elektronenreiche Metallkomplexe mit einer hohen Elektronendichte am Zentralatom des Metallkomplexes bereitgestellt werden können.

30 Besonders bevorzugt ist als Zentralatom des elektronenreichen Metallkomplexes ein neutrales oder geladenes Übergangsmetallatom. Das Zentralatom kann beispielsweise ein Metallatom aus der Gruppe der ersten Übergangsmetallperiode (Scandium bis
35 Zink) sein, oder ein Metall der zweiten Übergangsmetallperiode (Yttrium bis Cadmium), z.B. Rhodium, Palladium, Silber und Cad-

mium sein, oder ein Metall der dritten Übergangsmetallperiode, einschließlich jeweils Lanthaniden und Actiniden. Das Zentralatom kann insbesondere ein Metall der 7. bis 10. Gruppe sein. Das Übergangsmetall des mindestens einen Zentralatoms kann auch
5 jeweils eines der folgenden Elemente sein: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nd, Ta, Mo, W, Rh, Ir, Pd, Pt. Besonders bevorzugt ist das Übergangsmetallatom ausgewählt aus der Gruppe Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe Fe, Co, Ni. Ferner kann das Übergangsmetallatom ausgewählt sein aus
10 der Gruppe Cr, Mo, W. Das Übergangsmetallatom kann auch ausgewählt sein aus der Gruppe V, Nb, Ta oder aus der Gruppe Ir, Pt, Au, Hg. Für verschiedene Anwendungszwecke sind jedoch auch Metallkomplexe mit einer geringeren formalen Valenzelektronenzahl am Metallzentralatom des Komplexes bzw. mit einer niedrigeren
15 Elektronendichte am Metallzentralatom einsetzbar.

Das Übergangsmetallatom kann in dem erfindungsgemäß verwendeten neutralen Metallkomplex als Neutralatom vorliegen oder als geladenes Übergangsmetallatom, vorzugsweise mit einer Formalladung von 0 bis 3, beispielsweise einer Formalladung von 0, 1
20 oder 2, wobei das Zentralatom insbesondere ein Atom der ersten Übergangsmetallperiode darstellen kann. Die Ladung des Zentralatoms, welches ein Atom der ersten, zweiten oder dritten Übergangsmetallperiode darstellen kann, kann auch von 0 verschieden
25 sein.

Zumindest ein, zwei oder mehr oder sämtliche an das Zentralatom bindende Ligandenatome (Donoratom) können verschieden von einem aromatischen Stickstoffatom sein, welches Bestandteil eines aromatischen 6-gliedrigen Ringes ist, in welchem das Stickstoffatom eine Doppelbindung zu einem benachbarten Atom, insbesondere einem Kohlenstoffatom, aufweist. Als derartige Liganden sind in der Komplexchemie oftmals Pyridin, Pyrimidin, Pyridazin oder Pyrazin eingesetzt. Zumindest ein, zwei oder mehr oder sämtliche
30 an das Zentralatom bindende Ligandenatome können gegebenenfalls auch verschieden von einem aromatischen Stickstoffatom

eines 5-gliedrigen Ringes sein, beispielsweise einem Pyrrol- oder Imidazolring. Der aromatische Ring des Substituenten kann in diesen Fällen jedoch ein nicht koordinierendes Stickstoffatom aufweisen oder einen Substituenten mit einem N-Atom. Insbesondere kann mindestens ein an mindestens ein Zentralatom bindendes Ligandatom vorhanden sein, welches verschieden von dem Stickstoffatom eines Pyridins, 2,2';6',2''-Terpyridins oder 2,2'-Bipyridins, insbesondere verschieden von 4,4',5,5'-Tetramethyl-2,2'-bipyridin ist. Das oben Gesagte kann jeweils für substituierten oder unsubstituierten Liganden gelten. Insbesondere kann das oben Gesagte für Cr- oder Ru-Komplexe gelten. Es versteht sich jedoch, dass derartige Liganden nicht generell von der Erfindung ausgeschlossen sind, gegebenenfalls können ein, zwei oder mehr oder sämtliche Donoratome die oben genannten Eigenschaft aufweisen.

Insbesondere kann auch mindestens ein Ligand zumindest zweizählig oder dreizählig sein und zumindest ein, zwei oder mehr an ein Zentralatom bindende Donoratome des Liganden können verschieden von Stickstoff sein.

Zumindest ein, zwei oder mehr Donoratome des zumindest einen Liganden oder 1, 2, 3 oder 4 oder mehr oder sämtliche Donoratome des Komplexes können beispielsweise ein sp^3 -konfiguriertes Stickstoffatom, beispielsweise das Stickstoffatom eines substituierten oder unsubstituierten Alkylaminrestes sein, das von dem oben Gesagten nicht mit erfasst ist. Gegebenenfalls sind ein, zwei oder mehr, beispielsweise 3, 4 oder sämtliche der an zumindest ein Zentralatom des neutralen Metallkomplexes bindenden Ligandenatome verschieden von einem aromatischen Stickstoffatom oder generell verschieden von Stickstoff. Unabhängig hiervon oder gleichzeitig können ein, zwei, drei, vier oder mehr oder sämtliche Donoratome zumindest eines oder sämtlicher Zentralatome des Komplexes verschieden von Sauerstoff sein, ohne dass dies zwingend ist.

- Vorzugsweise ist zumindest ein an das Zentralatom bindendes Ligandenatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus B, Al, Ga, In, C, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te und gegebenenfalls auch O, wobei 2, 3, 4 oder mehr oder sämtliche der an das Zentralatom bindenden Ligandenatome aus dieser Gruppe ausgewählt sein können. Vorzugsweise sind zumindest 1, 2, 3 oder 4 oder mehr oder sämtliche der Donoratome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus B, C, Si, Ge, Sn, S, P, Se, As, Sb, Te (gegebenenfalls einschließlich N), insbesondere ausgewählt aus der Gruppe B, C, S, P, Se (gegebenenfalls einschließlich N). Es versteht sich, dass zumindest eines der Ligandenatome jeweils zusätzlich auch ausgewählt sein kann aus der Gruppe Si, Ge, Sn, As, Sb, Te.
- 15 Zumindest 1, 2, 3 oder 4 oder mehr, insbesondere auch sämtliche der an das Zentralatom bindenden Ligandenatome können eine niedrigere Elektronegativität als Stickstoff (Elektronegativität nach Allred-Rochow für N: 3,07) aufweisen.
- 20 Es versteht sich, dass die obigen Ausführungen bezüglich der an das Zentralatom bindenden Ligandenatome (Donoratome) für ein-kernige Metallkomplexe gelten, aber auch für mehrkernige Metallkomplexe, bei welchen das an das Zentralatom bindende Li-gandenatom an nur ein Zentralatom aber auch an beispielsweise
- 25 zwei oder drei Zentralatome im Falle eines mehrkernigen Kom-plexes binden kann. Der jeweilige Ligand kann hierbei ein einzäh-niger Ligand sein oder auch ein zwei-, drei- oder mehrzähniger Ligand, wobei verschiedene Ligandenatome an unterschiedliche Metallatome des erfindungsgemäßen Metallkomplexes binden und
- 30 hierbei beispielsweise Brückenliganden ausbilden können. Es versteht sich ferner, dass im Fall von mehrkernigen Metallkom-plexen mit vorzugsweise zwei aber auch drei oder mehr Zentral-atomen, die jeweils vorzugsweise Übergangsmetallatome sind, die neutral oder geladen sein können, Metall-Metall-Bindungen zw-ischen zwei oder mehr Zentralatomen existieren können. Diese Me-tall-Metall-Bindungen können bezüglich der Valenzelektronen
- 35

formal einer Einfachbindung aber gegebenenfalls auch einer Metall-Metall-Mehrfachbindung entsprechen, eine Metall-Metall-Bindung kann jedoch auch bereits dann vorliegen, wenn die Elektronendichte zwischen den Metallatomen kleiner als die für eine
5 Metall-Metall-Einfachbindung ist. Es versteht sich, dass die weiteren Metallatome eines mehrkernigen Metallkomplexes nicht als Ligandatome im Sinne der Erfindung aufzufassen sind.

Zumindest 1, gegebenenfalls auch 2, 3 oder 4 oder mehr oder
10 sämtliche Donoratome des Metallkomplexes können Bestandteil eines heterocyclischen ungesättigten Ringes sein, wobei vorzugsweise das Heteroatom das zu dem Zentralatom des Metallkomplexes bindende Atom ist. Das Heteroatom kann insbesondere ein N, S, P oder Se-Atom sein, gegebenenfalls aber auch ein O-Atom, ohne
15 hierauf beschränkt zu sein. Gegebenenfalls kann der heterocyclische ungesättigte Ring weitere Heteroatome aufweisen, die auch von dem ersten Heteroatom verschieden sein können. Der Metallkomplex kann 1, 2, 3, 4 oder mehr oder sämtliche Ligandena-
20 tome als Bestandteil eines derartigen heterocyclischen ungesättigten Ringes aufweisen. Der heterocyclische ungesättigte Ring kann 5, 6 oder 7 Ringatome aufweisen, ohne hierauf beschränkt zu sein.

Vorzugsweise sind 1, 2, 3, 4 oder mehr oder sämtliche Donorato-
25 me des Komplexes Bestandteil eines aromatischen Ringes oder eines konjugierten, beispielsweise mesomeren, Systems des Liganden, wobei das Donoratom z.B. an ein oder zwei mehrfachgebundene Atome binden kann.

30 Im Folgenden seien einige vorteilhafte Verbindungsklassen näher beschrieben:

Pi-Komplexe

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform bildet zumindest ein
35 Ligand des neutralen Metallkomplexes mit dem Zentralatom einen Pi-Komplex. Der Ligand des Pi-Komplexes kann mit einer Mehr-

fachbindung, d. h. einer Doppelbindung oder einer Dreifachbindung an das Zentralatom koordinieren, wobei die Mehrfachbindung beispielsweise eine C-C, C-O, C-N, S-O, N-O darstellen kann, ohne hierauf beschränkt zu sein. Der den Pi-Komplex bildende

5 Ligand kann ein mesomeres oder aromatisches System aufweisen, welches der Pi-Komplex mit dem Zentralmetallatom bildet. Der Pi-Komplex kann beispielsweise einen 2-Elektronendonator wie beispielsweise eine Doppel- oder Dreifachbindung, einen 3-

10 Elektronendonator wie beispielsweise eine Allylgruppe oder eine η^3 -1-3-Cyclohexinyl-Gruppe, einen 4-Elektronen-Donor wie beispielsweise eine Butadien oder Cyclobutadiengruppe, einen 5-

Elektronen-Donor wie beispielsweise eine η^5 -1-5-Cyclohexadienyl-Gruppe oder insbesondere eine 6-Elektronen-

15 Donorgruppe wie beispielsweise ein Benzolkern, ein Cyclopentadienylanion, ein Cycloheptatrienylkation, Cycloheptatrienyltrianion, Cyclooctadienyldianion oder dergleichen beinhalten. Es versteht sich, dass der Komplex auch zwei oder mehr Liganden aufweisen kann, die mit dem Zentralatom einen Pi-Komplex bilden. Insbesondere kann der Komplex zwei mit dem Zentralatom ei-

20 nen Pi-Komplex bildende Liganden umfassen, die das Zentralatom insbesondere linear koordinieren können. Es versteht sich, dass der Pi-Komplex auch weitere Liganden umfassen kann, die nicht über ein Pi-Elektronensystem mit dem Zentralatom koordinieren. Derartige Liganden können beispielsweise Carbonyl, Phosphine

25 oder dergleichen sein, ohne hierauf beschränkt zu sein. Es versteht sich ferner, dass der Pi-Komplex auch zwei oder gegebenenfalls mehr über ein Pi-Bindungssystem mit dem Zentralatom koordinierende Liganden aufweisen kann, wobei diese Liganden verschieden voneinander sind, insbesondere bezüglich der Anzahl

30 der Elektronen des Pi-Elektronensystems und/oder bezüglich der Anzahl der koordinierenden Atome, insbesondere der Anzahl der Ringatome im Falle aromatischer Pi-Komplexe. So kann das Zentralatom beispielsweise durch einen Pi-Benzol-Liganden und/oder einen Pi-Cyclopentadienyl-Liganden koordiniert sein oder durch

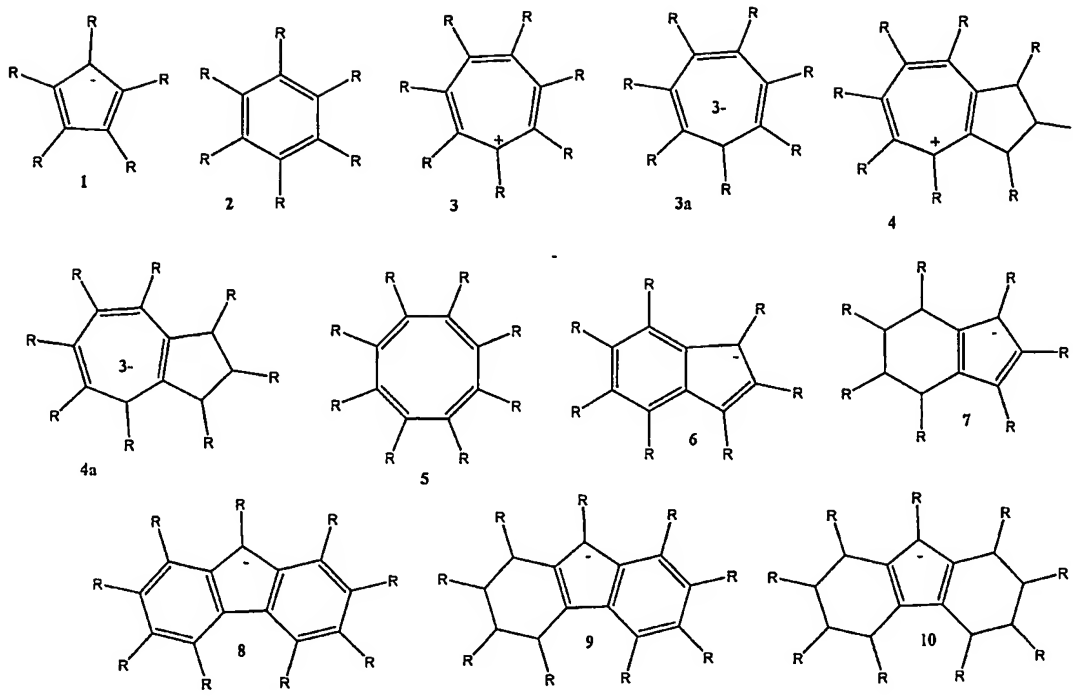
35 zwei Pi-Cyclopentadienyl-Liganden oder zwei Pi-Benzolliganden wie z.B. Dibenzoleisen, die unterschiedlich substituiert sind,

oder durch einen Cyclopentadienyl oder Benzo-Liganden einerseits und einen über eine Doppel- oder Dreifachbindung komplexierenden Liganden andererseits, wobei die Doppel- oder Dreifachbindung gegebenenfalls auch ein Heteroatom aufweisen kann.

5 Die Biscyclopentadienylkomplexe können als π -Komplexe η^5 -Komplexe sein, ohne hierauf beschränkt zu sein.

Allgemein können einer, mehrere oder sämtliche Liganden des Komplexes ausgewählt sein aus der Gruppe 1-10 (mit Verbindung 5
10 insbesondere als einfach oder zweifach geladenes Anion oder Kation).

In den Stammverbindungen 1-10 können eine oder mehrere oder eventuell auch sämtliche C, CR, CR₂, C⁻, CR⁻, CR₂⁻ Gruppen isoelektronisch oder nicht isoelektronisch durch entsprechende
15 gleiche oder verschiedene Heteroatome substituiert werden. Insbesondere können eine oder mehrere der Gruppen CR oder C⁻ ersetzt sein durch P. Gleichzeitig oder alternativ können eine oder mehrere der Gruppen CR₂ oder CR⁻ ersetzt sein durch S. Als Heteroatome können folgende Elemente zum Einsatz kommen: B, Al,
20 Ga, In, N, P, As, Sb, Bi, Si, Ge, Sn, Pb, O, S, Se, Te, gegebenenfalls auch ohne O. Insbesondere können die Heteroatome ausgewählt sein aus der Gruppe B, Al, Ga. Ferner können die Heteroatome ausgewählt sein insbesondere aus der Gruppe N, P, As, Bi, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe N, P, As. Ferner können
25 die Heteroatome ausgewählt sein aus der Gruppe Si, Ge, Sn, Pb, insbesondere aus der Gruppe Si, Ge. Des Weiteren können die Heteroatome ausgewählt sein aus der Gruppe O, S, Se, Te, insbesondere aus der Gruppe O, S, Se. Insbesondere können die Heteroatome aus den genannten Gruppen auch jeweils Atome der dritten Hauptgruppenperiode (Ordnungszahlen insbesondere zwischen
30 13 und 16) oder der vierten Hauptgruppenperiode (Ordnungszahlen insbesondere zwischen 31 und 34) sein.



Die Reste R in den Stammverbindungen 1-10 können gleich oder verschieden sein, offenkettig oder Bestandteil eines Ringes oder Ringsystems sein und sind vorzugsweise ausgesucht aus: Alkyl, einschließlich Cycloalkyl, Aryl, obigen Heteroatomen. Die Alkyl- bzw. Arylgruppen können ganz oder teilweise mit einem oder mehreren, gleichen oder unterschiedlichen Heteroatomen aus obiger Liste substituiert sein. Es versteht sich, dass die obigen Reste R aber auch ganz allgemein Reste gemäß der Erfindung solche mit einem +I-Effekt und/oder +M-Effekt auf einen ungesättigten oder aromatischen Ring sein können (oder P anstelle von N). Allgemein können auch die Reste R in erfindungsgemäßen Verbindungen auch ungesättigte Gruppen aufweisen, z.B. mit C=C, C=N Bindungen oder dergleichen.

Das Zentralatom der Komplexe kann jeweils ausgewählt sein aus der Gruppe Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn oder ausgewählt aus der Gruppe Cr, Mo, W, besonders bevorzugt solche ausgewählt aus der Gruppe Fe, Co, Ni, beispielsweise Komplexe mit Fe oder Co. Das Zentralatom kann auch ein anderes Metallatom der Gruppen 6 oder 7 bis 10 darstellen.

Insbesondere können jeweils 1, 2 oder sämtliche der Liganden Cyclopentadienyl oder Benzol sein oder ausgewählt sein aus der Gruppe der Verbindungen 3, 4 und 5 oder ausgewählt sein aus der Gruppe der Verbindungen 6, 8 und 9, insbesondere auch die Verbindung 8 sein, oder ausgewählt sein aus der Gruppe der Verbindungen 7, 10, wobei die Liganden jeweils substituiert oder unsubstituiert sein können.

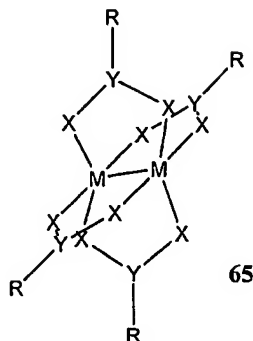
10 Paddlewheel-Komplexe und mehrkernige Komplexe allgemein

Nach einer vorteilhaften Ausführungsform ist der erfindungsgemäße Metallkomplex ein mehrkerniger Metallkomplex. Insbesondere kann der Metallkomplex ein mehrkerniger Metallkomplex mit zumindest einem, zwei, drei oder vier oder gegebenenfalls auch mehr Liganden sein, die an zumindest zwei Metallzentralatome binden. Der Metallkomplex kann hierbei auch eine, zwei oder mehr Metall-Metall-Bindungen aufweisen, die jeweils Metall-Metall-Einfachbindungen oder Metall-Metall-Mehrfachbindungen darstellen können. Der mehrkernige Komplex kann zwei, drei oder auch vier oder mehr Metallzentralatome aufweisen. Vorzugsweise enthält der Komplex nicht mehr als 20 oder nicht mehr als 10 Metallatome oder nicht mehr als 6 oder 4, insbesondere nicht mehr als 3 Metallatome. Die Metallkomplexe stellen jeweils vorzugsweise isolierte Moleküle dar. Mehrkernige Komplexe können insbesondere Carbonyl- oder Cyclopentadienyl-Komplexe sein.

Die Metallatome mehrkerniger Metallkomplexe sind vorzugsweise überwiegend oder sämtlich Übergangsmetallatome, insbesondere der 6ten oder 7ten bis 10ten Gruppe, beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, W.

Ein derartiger Metallkomplex kann beispielsweise ein sogenannter Paddlewheel-Komplex sein, wobei zwei Metallzentralatome, insbesondere Übergangsmetallzentralatome durch 1, 2, 3, 4 oder mehr zweizählige Liganden, die an beide Metallzentralatome jeweils ein Ligandenatom binden, überbrückt werden. Die Metall-

atome sind hierbei zumeist 4-fach oder gegebenenfalls auch 5-fach oder höher koordiniert:



5

Eines oder beide Metallzentralatome M können wahlweise auch jeweils unabhängig voneinander mit zumindest einem weiteren Liganden komplexiert sein, wie beispielsweise Carbonyl, Phosphin oder andere, die insbesondere axial (terminal) zu der M-M-
10 Bindung angeordnet sein können.

Insbesondere können die mehrkernigen Metallkomplexe mindestens ein Atom aus der Gruppe Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, insbesondere ein Atom aus der Gruppe Fe, Co, Ni oder mindestens ein Atom
15 ausgewählt aus der Gruppe Cr, Mo, W, insbesondere auch Mo, W aufweisen, wobei vorzugsweise sämtliche Zentralatome des neutralen Metallkomplexes identisch sind. Generell kann M ein beliebiges Metallatom, insbesondere ein Übergangsmetallatom sein, beispielsweise ein Übergangsmetallatom der ersten, der zweiten
20 oder der dritten Übergangsmetallperiode oder ein Atom der 6ten oder 7ten bis 10ten Übergangsmetallgruppe. Beide Metallatome M können hierbei jeweils gleich oder verschieden voneinander sein.

25 Anstelle des zweizähnigen, beide Metallzentralatome miteinander überbrückenden Liganden RYX_2 , können auch ein oder mehrere der Brückenliganden durch einzähnige Liganden ersetzt sein, beispielsweise durch Carbonyl, RCN, substituierte oder unsubstituierte Phosphine oder andere, wobei der Substituent R ein belie-

biger organischer Rest einschließlich Wasserstoff, insbesondere auch ein Kohlenwasserstoffrest oder ein substituierter oder unsubstituierter Alkylrest, im besonderen ein Alkylrest mit C1 bis C10, insbesondere C1 bis C4 oder bis C6, sein kann.

5

Mindestens ein, mehrere oder sämtliche der an das Metallatom bindenden Ligandatom(e) X kann(können) ausgewählt sein aus der Gruppe F, Cl, Br, I, O, S, Se, N, P, beispielsweise Halogen, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe O, S, Se, N, P, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe S, Se, N, P, wobei mindestens ein, zwei, drei oder vier oder sämtliche Ligandatome von N verschieden sein können. X kann jedoch auch ein anderes geeignetes Atom sein. Die verschiedenen an das Metallatom bindenden Atome X können innerhalb eines Liganden oder innerhalb des Komplexes gleich oder verschieden sein. Es können somit auch unterschiedliche Liganden L, L' als zweizählige, die beiden Metallatome überbrückende, Liganden eingesetzt werden. Das Atom Y ist vorzugsweise ein Hauptgruppenelement, insbesondere ein zwei-, drei- oder vierbindiges Hauptgruppenelement. Das Atom Y ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe B, C, N, O, Si, P, S, As, Se, Sb, Te, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe O, S, Se, N, P, C, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe S, Se, N, P (gegebenenfalls auch O), ohne auf diese beschränkt zu sein.

25

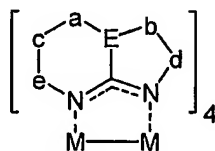
Vorzugsweise ist zumindest ein Ligand, zwei, mehrere oder sämtliche Liganden ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide, Carboxylate, Formamidinate, Pyrimido-Pyrimidine einschließlich deren Anionen, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Pyrimido[1,2-a]pyrimidine oder deren Anionen, insbesondere hpp (hpp: Anion von 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin), und Guanidinate, gegebenenfalls auch Diketonate. Die Liganden können hierbei jeweils gleich oder verschieden voneinander sein. Insbesondere ist mindestens ein Ligand ein Carboxylat, ein Formamidinat, ein Pyrimido-Pyrimidin, insbesondere hpp, oder ein Guanidin. Insbesondere sind sämtliche Liganden

35

des Komplexes jeweils ein Carboxylat, ein Formamidinat, ein Pyrimido-Pyrimidin, insbesondere hpp, oder ein Guanidin, wobei sämtliche Liganden des Komplexes vorzugsweise gleich sind. Besonders bevorzugt sind die Liganden ausgewählt aus der Gruppe der Carboxylate, Formamidinate, Pyrimido-Pyrimidine und Guanidinate. Die Gruppen Y aber auch X, im speziellen die Carboxylate, Formamidinate, Pyrimido-Pyrimidine und Guanidinate, gegebenenfalls auch Diketonate können jeweils substituiert oder unsubstituiert sein, beispielsweise substituierte oder unsubstituierte Alkylreste oder Kohlenwasserstoffreste aufweisen, beispielsweise jeweils mit C1 bis C10 oder höher, insbesondere C1 bis C6 oder C2 bis C4, oder andere Substituenten.

An dieser Stelle aber auch generell im Rahmen dieser Erfindung umfasst der Begriff „Alkylrest“ auch Cycloalkylreste, insbesondere Cycloheptyl-, Cyclohexyl- oder Cyclopentylreste.

Aus der oben genannten Aufzählung sind die Strukturtypen 65a, 65b, 65c und 65d bevorzugt, die im Folgenden näher beschrieben werden:

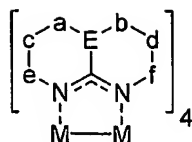


Typ 65a

25 wobei

- die Strukturelemente a-e die Bedeutung: a = $-\text{CR}_1\text{R}_2-$, b = $-\text{CR}_3\text{R}_4-$, c = $-\text{CR}_5\text{R}_6-$, d = $-\text{CR}_7\text{R}_8-$ und e = $-\text{CR}_9\text{R}_{10}-$ haben können, wobei R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} gleichzeitig oder unabhängig voneinander H, Alkyl mit C_1 - C_{20} , Cycloalkyl mit C_1 - C_{20} , Alkenyl mit C_1 - C_{20} , Alkynyl mit C_1 - C_{20} , Aryl, Heteroaryl, $-\text{NR}_2$ oder $-\text{OR}$ sind, vorzugsweise sind R_1 , R_3 , R_5 , R_7 , R_9 = H und R_2 , R_4 , R_6 , R_8 , R_{10} = Alkyl mit C_1 - C_{20} , Cycloalkyl mit C_1 -

- C₂₀, Alkenyl mit C₁-C₂₀, Alkynyl mit C₁-C₂₀, Aryl, Heteroaryl, -NR₂ oder -OR, oder
- wahlweise a oder b oder e oder d NR sein kann mit R = Alkyl mit C₁-C₂₀, Cycloalkyl mit C₁-C₂₀, Alkenyl mit C₁-C₂₀, Alkynyl mit C₁-C₂₀, Aryl, Heteroaryl, oder
 - wahlweise a und d oder b und e NR sein können mit R = Alkyl mit C₁-C₂₀, Cycloalkyl mit C₁-C₂₀, Alkenyl mit C₁-C₂₀, Alkynyl mit C₁-C₂₀, Aryl, Heteroaryl, oder
 - bei c C durch Si ersetzt ist,
 - wobei die Bindungen b-d und c-e oder b-d und a-c gleichzeitig oder unabhängig voneinander ungesättigt sein können,
 - wobei die Bindungen b-d, a-c und c-e gleichzeitig oder unabhängig voneinander Teil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
 - wobei die Bindungen b-d, a-c und c-e gleichzeitig oder unabhängig voneinander Teil eines aromatischen oder kondensierten aromatischen Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann,
 - wobei das Atom E ein Hauptgruppenelement ist, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe N, P, As, Sb, ohne auf diese beschränkt zu sein,
 - wobei das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
 - das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines aromatischen Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann,
 - wobei das Metall M ein Übergangsmetall ist, vorzugsweise W oder Mo;



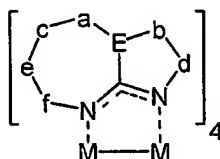
Typ 65b

5

wobei

- die Strukturelemente a-f die Bedeutung: a = -CR₁R₂-, b = -CR₃R₄-, c = -CR₅R₆-, d = -CR₇R₈-, e = -CR₉R₁₀- und f = CR₁₁R₁₂ haben können, wobei R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ und R₁₂ Wasserstoff, Alkyl mit C₁-C₂₀, Cycloalkyl mit C₁-C₂₀, Alkenyl mit C₁-C₂₀, Alkynyl mit C₁-C₂₀, Aryl, Heteroaryl, -NR₂ oder -OR sind, vorzugsweise sind R₁, R₃, R₅, R₇, R₉, R₁₁ = H und R₂, R₄, R₆, R₈, R₁₀, R₁₂ = Alkyl mit C₁-C₂₀, Cycloalkyl mit C₁-C₂₀, Alkenyl mit C₁-C₂₀, Alkynyl mit C₁-C₂₀, Aryl, Heteroaryl, -NR₂ oder -OR, wobei hiervon die Struktur 65b mit R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ und R₁₂ = H ausgenommen ist, oder
- bei den Strukturelementen c und/oder d C durch Si ersetzt sein kann, oder
- wahlweise a oder b oder e oder f NR sein kann mit R = Alkyl mit C₁-C₂₀, Cycloalkyl mit C₁-C₂₀, Alkenyl mit C₁-C₂₀, Alkynyl mit C₁-C₂₀, Aryl, Heteroaryl, oder
- wahlweise a und f oder b und e NR sein können mit R = Alkyl mit C₁-C₂₀, Cycloalkyl mit C₁-C₂₀, Alkenyl mit C₁-C₂₀, Alkynyl mit C₁-C₂₀, Aryl, Heteroaryl,
- wobei die Bindungen a-c, b-d, c-e und d-f, aber nicht gleichzeitig a-c und c-e und nicht gleichzeitig b-d und d-f ungesättigt sein können,
- wobei die Bindungen a-c, b-d, c-e und d-f Teil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder

- die Bindungen a-c, b-d, c-e und d-f Teil eines aromatischen oder kondensierten aromatischen Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann,
- 5 - wobei das Atom E ein Hauptgruppenelement ist, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe N, P, As, Sb, ohne auf diese beschränkt zu sein,
- wobei das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein
- 10 kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines aromatischen Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann,
- 15 - wobei das Metall M ein Übergangsmetall, vorzugsweise W oder Mo ist;



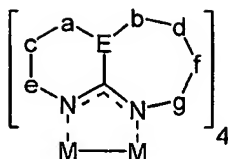
Typ 65c

wobei

- 25 - die Strukturelemente a-f die Bedeutung: a = -CR₁R₂-, b = -CR₃R₄-, c = -CR₅R₆-, d = -CR₇R₈-, e = -CR₉R₁₀- und f = CR₁₁R₁₂ haben können, wobei R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ und R₁₂ gleichzeitig oder unabhängig voneinander H, Alkyl mit C₁-C₂₀, Cycloalkyl mit C₁-C₂₀,
- 30 Alkenyl mit C₁-C₂₀, Alkynyl mit C₁-C₂₀, Aryl, Heteroaryl, -NR₂ oder -OR sein kann; vorzugsweise ist R₁, R₃, R₅, R₇, R₉, R₁₁ = H und R₂, R₄, R₆, R₈, R₁₀, R₁₂ = Alkyl mit C₁-C₂₀, Cycloalkyl mit C₁-C₂₀, Alkenyl mit

C₁-C₂₀, Alkynyl mit C₁-C₂₀, Aryl, Heteroaryl, - NR₂
oder -OR, oder

- bei c oder e C durch Si ersetzt sein kann, oder
- wahlweise a oder b oder d oder f NR sein kann mit R =
5 Alkyl mit C₁-C₂₀, Cycloalkyl mit C₁-C₂₀, Alkenyl mit C₁-C₂₀, Alkynyl mit C₁-C₂₀, Aryl, Heteroaryl, oder
- wahlweise a und d oder b und f NR sein können mit R =
Alkyl mit C₁-C₂₀, Cycloalkyl mit C₁-C₂₀, Alkenyl mit C₁-C₂₀, Alkynyl mit C₁-C₂₀, Aryl, Heteroaryl,
- 10 - wobei die Bindungen a-c, c-e, e-f und b-d, aber nicht gleichzeitig a-c, c-e und e-f und nicht gleichzeitig a-c und c-e und nicht gleichzeitig c-e und e-f ungesättigt sein können,
- wobei die Bindungen a-c, c-e, e-f und b-d Teil eines
15 gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- die Bindungen a-c, c-e, e-f und b-d Teil eines aromatischen oder kondensierten aromatischen Ringsystems
20 sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann,
- wobei das Atom E ein Hauptgruppenelement ist, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe N, P, As, Sb, ohne auf diese beschränkt zu sein,
- 25 - wobei das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines
30 aromatischen Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann,
- wobei das Metall M ein Übergangsmetall ist, vorzugsweise W oder Mo; oder



Typ 65d

5

- wobei die Strukturelemente a-g die Bedeutung: a = -CR₁R₂-, b = -CR₃R₄-, c = -CR₅R₆-, d = -CR₇R₈-, e = -CR₉R₁₀-, f = CR₁₁R₁₂ und g = CR₁₃R₁₄ haben können, wobei R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃ und R₁₄ gleichzeitig oder unabhängig voneinander H, Alkyl mit C₁-C₂₀, Cycloalkyl mit C₁-C₂₀, Alkenyl mit C₁-C₂₀, Alkynyl mit C₁-C₂₀, Aryl, Heteroaryl, -NR₂ oder -OR sein kann; vorzugsweise ist R₁, R₃, R₅, R₇, R₉, R₁₁, R₁₃ = H und R₂, R₄, R₆, R₈, R₁₀, R₁₂, R₁₄ = Alkyl mit C₁-C₂₀, Cycloalkyl mit C₁-C₂₀, Alkenyl mit C₁-C₂₀, Alkynyl mit C₁-C₂₀, Aryl, Heteroaryl, -NR₂ oder -OR, oder
- bei c, d und f, jedoch nicht d und f gleichzeitig, C durch Si ersetzt sein kann, oder
- wahlweise a oder b oder e oder g NR sein kann mit R = Alkyl mit C₁-C₂₀, Cycloalkyl mit C₁-C₂₀, Alkenyl mit C₁-C₂₀, Alkynyl mit C₁-C₂₀, Aryl, Heteroaryl, oder
- wahlweise a und g oder b und e NR sein können mit R = Alkyl mit C₁-C₂₀, Cycloalkyl mit C₁-C₂₀, Alkenyl mit C₁-C₂₀, Alkynyl mit C₁-C₂₀, Aryl, Heteroaryl,
- wobei die Bindungen a-c, c-e, b-d, d-f und f-g, aber nicht gleichzeitig a-c und c-e, und nicht gleichzeitig b-d, d-f und f-g, und nicht gleichzeitig b-d und d-f, und nicht gleichzeitig d-f und f-g, ungesättigt sein können,
- wobei die Bindungen a-c, c-e, b-d, d-f und f-g Teil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein

- können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- die Bindungen a-c, c-e, b-d, d-f und f-g Teil eines aromatischen oder kondensierten aromatischen Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann,
 - wobei das Atom E ein Hauptgruppenelement ist, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe N, P, As, Sb, ohne auf diese beschränkt zu sein,
 - wobei das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
 - das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines aromatischen Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann
 - wobei das Metall M ein Übergangsmetall ist, vorzugsweise W oder Mo.
- Für die Reste R in den Strukturen 65a-65d sind die Definitionen für die Struktur 65, wie oben beschrieben, einsetzbar.
- Erfindungsgemäß sind auch die Liganden, die zur Herstellung der Strukturen 65a-65d eingesetzt werden.

Weitere Komplexliganden

- Vorzugsweise sind zumindest ein, zwei oder mehr oder sämtliche der Liganden ausgewählt aus der Gruppe der Borate, Carborane, Triazacycloalkane, Triazacycloalkene, Pyrrole, Thiophene, Pyrazole, Imidazole, Thiazole, Oxazole, Pyridine, Pyridazine, Pyrimidine, Pyrazine. Insbesondere sind zumindest ein, zwei oder mehr oder sämtliche Liganden ausgewählt aus der Gruppe der Borate, Carborane. Es können mindestens einer, mehrere oder sämtliche der Liganden ausgewählt sein aus der Gruppe der Triazacy-

cloalkane, Triazacycloalkene, gegebenenfalls auch andere Amine. Es können mindestens ein, zwei oder mehrere oder sämtliche Liganden ausgewählt sein aus der Gruppe der Pyrrole, Thiophene, Pyrazole, Imidazole, Thiazole und gegebenenfalls Oxazole. Zu-

5 mindest ein, zwei oder mehrere oder sämtliche der Liganden können ausgewählt sein aus der Gruppe Pyrine, Pyridazine, Pyrimidine, Pyradzine. Die Liganden können jeweils gleich oder verschieden sein und jeweils aus einer der genannten Gruppen oder aus mehreren der genannten Gruppen ausgewählt sein. Insbesondere

10 re kann dann, wenn ein Ligand ausgewählt ist aus der Gruppe der Borate und Carborane, ein anderer Ligand ein Aren- bzw. Arenyl-Pi-Ligand wie beispielsweise ein substituiertes oder unsubstituiertes Cyclopentadienyl, Benzol oder Cycloheptatrienyl-Ion sein kann.

15 Das Zentralatom des jeweiligen Komplexes kann jeweils ausgewählt sein aus der Gruppe Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn oder ausgewählt aus der Gruppe Cr, Mo, W, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe Fe, Co, Ni, beispielsweise Komplexe mit Fe oder

20 Co. Das Zentralatom kann auch ein anderes Metallatom der Gruppen 6 oder 7 bis 10 darstellen.

Carborane

Bevorzugte Carborane sind solche des Typs $[R_2C_2B_4]^-$, $[R_2C_2B_9H_9]^{2-}$

25 , $[R_2C_2B_{10}H_{10}]^{2-}$, wobei R beliebige Substituenten sein können, insbesondere Alkylsubstituenten, insbesondere niedere Alkylsubstituenten mit C₁₋₆. Die Substituenten R können jeweils gleich oder verschieden sein.

30 Borate

Ist der Ligand ein Borat-Anion, so weist das Borat vorzugsweise die allgemeine Struktur 15 (Tabelle 2) auf, wobei R ein beliebiger Substituent, bevorzugt H, Alkyl, insbesondere Niederalkyl mit C₁-C₆ oder Aryl, insbesondere Benzyl, oder allgemein ein

35 Kohlenwasserstoffrest ist. Es versteht sich, dass der Substituent R auch Heteroatome aufweisen kann, insbesondere N, O oder

Halogen. R' ist ein beliebiger Substituent, bevorzugt Alkyl, insbesondere Niederalkyl mit C1 bis C6 oder Aryl, wobei R' Heteroatome wie insbesondere N, O, Halogen aufweisen kann. R' kann auch ein reiner Kohlenwasserstoff sein. Für R' gelten die

5 Ausführungen zu R. Die verschiedenen Substituenten R, R' oder R'' können jeweils gleich oder verschieden sein. Zwei Substituenten R'' können Teil eines Ringsystems sein, insbesondere Teil eines gleichen Ringsystems, bevorzugt Teil eines am Grundgerüst bzw. Stammkörper ankondensierten Ringsystems. Das Ring-

10 system kann gesättigt, ungesättigt, insbesondere aromatisch, sein. E ist ein zumindest zweibindiges Atom und kann ausgewählt sein aus der Gruppe O, S, Se, Te, gegebenenfalls ausgewählt aus der Gruppe O, S, Se oder ausgewählt aus der Gruppe S, Se und Te. Die Gruppe E der verschiedenen Ringsysteme kann jeweils

15 gleich oder verschieden sein. X stellt einen „Spacer“ dar, wobei in der Verbindung 15 gegebenenfalls 1, 2 oder 3 der Gruppen X fehlen können. X kann eine verzweigte oder unverzweigte Alkylkette mit oder ohne Heteroatomsubstituenten, insbesondere eine Alkylkette mit 1 bis 6, insbesondere C₁ bis C₄ oder C₁ bis

20 C₂ sein, ein Arylsubstituent, einschließlich eines heterosubstituierten Arylsubstituenten, ein kondensierter Arylsubstituent mit oder ohne Heteroatomen, ein Alkylarylsubstituent mit oder ohne Heteroatom oder ein Heteroatom sein. Das Heteroatom ist jeweils bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe N, P, S, Se, Ge, Sn, ohne hierauf beschränkt zu sein. Die verschiedenen

25 Gruppen X in der Verbindung 15 können jeweils gleich oder verschieden sein. Bevorzugt ist X eine Alkylkette, besonders bevorzugt eine Niederalkylkette mit C1 bis C6. Y ist ein donorfähiges Hetero- oder Kohlenstoffatom, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe N, P, S, Se, Ge, Sn, gegebenenfalls ausgewählt aus der Gruppe N, P, S, Se oder ausgewählt aus der Gruppe P, S, Se, Ge, Sn. Die verschiedenen Donoratome Y können in der Verbindung

30 15 jeweils gleich oder verschieden sein. Y kann Teil eines Ringes oder eines Ringsystems sein, insbesondere eines ungesättigten Ringes oder Ringsystems, einschließlich eines aromatischen

35 bzw. heteroaromatischen Ringsystems. Der das donorfähige Hete-

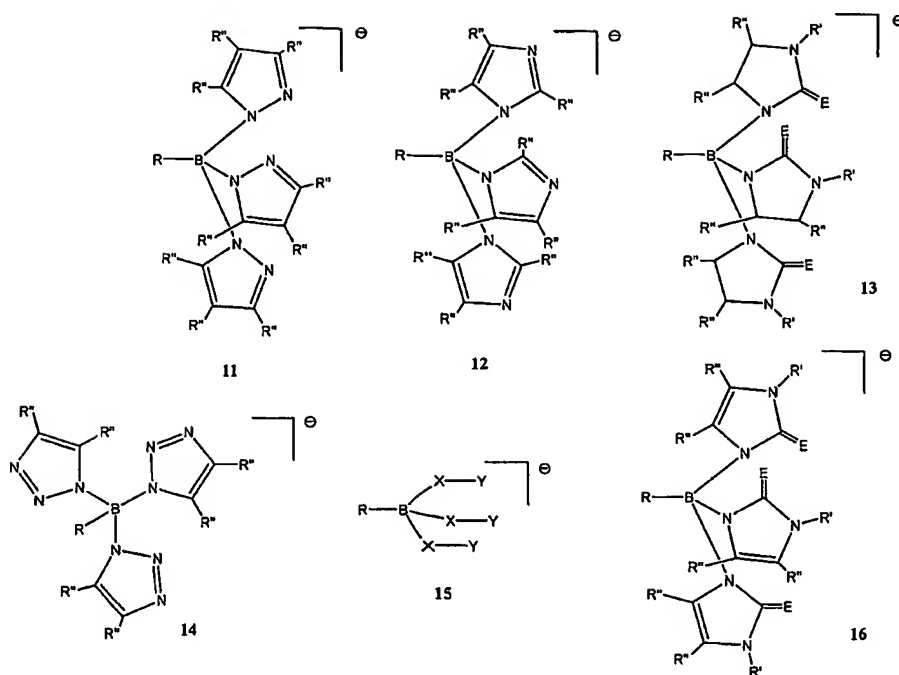
ro- oder Kohlenstoffatom Y aufweisende Ring umfasst vorzugsweise 5 bis 7 Ringatome, beispielsweise 5 oder 6. Der das Donoratom Y enthaltende Ring kann jeweils mehrere Heteroatome aufweisen, die gleich oder verschieden sein können, beispielsweise
5 zwei oder drei. Die Heteroatome können jeweils beispielsweise N-Atome sein oder mindestens ein N-Atom aufweisen.

Insbesondere kann das Borat weniger als drei, als zwei als ein oder kein Sauerstoff-Donoratom aufweisen.

10

Insbesondere kann das Borat eine der Verbindungen 11, 12, 13, 14 oder 16 sein, wobei der Metallkomplex auch unterschiedliche Borat-Liganden, insbesondere unterschiedliche Borat-Liganden der genannten Gruppe der Verbindungen 11, 12, 13, 14, 16 auf-
15 weisen kann.

Das Atom Y kann hierbei, wie auch allgemein bei Boraten, insbesondere Boraten gemäß der Verbindung 15, jeweils auch Bestandteil eines Pyrrol-, Indol, Carbazol-, Furan-, Benzofuran-, Thiophen-, Benzothiophen, Pyradzol-, Imidazol-, Thiazol-, oder Oxazol-Ringes sein. Eines oder mehrere der Atome Y können auch Bestandteil eines Pyridin-, Chinolin-, Isochinolin-, Acridin-, Pyridazin-, Pyrimidin-, Pyrazin-, Chinoxalin-, Pteridin-, oder Purin-Ringes sein, wobei das an das Zentralatom bindende Donoratom Y Bestandteil eines 5- oder 6-gliedrigen Ringes sein
25 kann. Allgemein kann Y Bestandteil eines (hetero)aromatischen Ringes sein. Die genannten Ringe können jeweils auch teilweise oder vollständig gesättigt sein. Allgemein kann Y Bestandteil eines 3- bis 8-gliedrigen, insbesondere 3, 3- bis 6-gliedrigen, insbesondere 5- oder 6-gliedrigen Ringes sein. Y kann, insbesondere als Ring, die Heteroatome O, N, P, S, Se, Ge, Sn auf-
30 weisen, insbesondere die Heteroatome O, N, P, S. C kann hierbei ein Carbanion bilden; C, Ge und Si können Carbene (C(II)), Germylene (Ge(II)) und Silylene (Si(II)) bilden. Vorzugsweise
35 weist der Ring eine oder zwei Mehrfachbindungen auf, die mit dem Donoratom Y in Konjugation stehen.



- 5 Es versteht sich, dass die Reste Y in der Verbindung 15 gleich oder verschieden sein können.

Gegebenenfalls kann das Borat ausgehend von der Verbindung 15 oder von einer der Verbindungen 11, 12, 13, 14 oder 16 auch lediglich ein zweizähniger oder auch nur einzähniger Ligand sein, in dem eine oder zwei der X-Y-Gruppen durch jeweils einen Substituenten R, unabhängig voneinander, einschließlich H, ersetzt sind, wobei zwei Substituenten R auch einen gesättigten oder ungesättigten Ring bilden können. Die dreizähnigen Boratligenanden können hierbei insbesondere facial an das Zentralatom koordinieren.

Gegebenenfalls kann in der Verbindung 15 das B-Atom auch durch ein Al- oder ein Ga-Atom ersetzt sein.

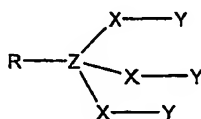
20

Das Zentralatom der Carboran- oder Borat-Metallkomplexe, insbesondere der Verbindungen 11, 12, 13, 14, 16, kann vorzugsweise

ausgewählt sein aus der Gruppe Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, insbesondere aus der Gruppe Fe, Co, Ni, das Metallatom kann auch ausgewählt sein aus der Gruppe Cr, Mo, W, beispielsweise Cr, Mo oder W sein, oder ein Metall der Übergangsmetallgruppen 7 bis 10 darstellen.

Tripod-Liganden

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform können mindestens ein, zwei oder sämtliche der Liganden des neutralen Metallkomplexes Tripod-Liganden 18 sein, die somit drei Ligandatome aufweisen,



18

die an zumindest ein Zentralmetallatom des jeweiligen Komplexes binden und über weitere Atome oder Gruppen, die die Funktion von Abstandshaltern haben, an ein Zentralatom binden. Verbindungen gemäß der Formel 15 stellen derartige Tripod-Liganden dar. Es versteht sich aber, dass beispielsweise das zentrale B-Atom der Verbindung 15 durch ein C-, Si- oder ein P- oder As-Atom ersetzt werden kann, ohne hierauf beschränkt zu sein. Allgemein kann der Tripod-Ligand gemäß Formel 18 ein geeignetes Zentralatom Z aufweisen, welches ein Hauptgruppenelement aber auch ein Übergangsmetallatom sein kann. Unabhängig hiervon kann Z ein Metallatom, insbesondere auch ein Hauptgruppenmetallatom sein. Z ist ein mindestens dreibindiges Atom. Bevorzugt ist Z Kohlenstoff, es kann aber insbesondere auch B oder P sein. Im Übrigen gelten bezüglich der Gruppen R, X und Y die obigen Ausführungen zu den Boraten. Insbesondere können auch die Gruppen -X-Y gemäß den Verbindungen 11, 12, 13, 14 und/oder 16 ausgebildet sein.

30

Insbesondere ist im Tripodliganden ferner Y allgemein ein donorfähiges Atom, das ein Heteroatom oder ein Kohlenstoffatom sein kann. Mindestens eines, mehrere oder sämtliche Heteroatome

des Tripodliganden sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe N, P, S, Se, Ge, Sn, gegebenenfalls auch Si, ohne hierauf beschränkt zu sein. Das Donoratom kann jeweils eine Ladung tragen, insbesondere eine negative Ladung, beispielsweise ein

5 carbanionischer Kohlenstoff sein. Das Donoratom kann auch in einer niedrigeren Valenz als seiner maximalen Valenz auftreten, beispielsweise ein Carben-Kohlenstoffatom, ein Germylen-Germaniumatom, ein Silylen-Siliziumatom, ein Sn(II) oder auch ein Pb(II)-Atom sein. Vorzugsweise ist mindestens ein Donoratom

10 des Liganden ein Carbanion-Kohlenstoffatom oder ein Atom mit niedrigerer als maximaler Valenz, insbesondere C, Ge, Si, besonders bevorzugt gilt dies für sämtliche Donoratome des Liganden. Gegebenenfalls kann Y auch Bestandteil eines Ringes oder Ringsystems sein. Vorzugsweise sind die Donoratome des Tripod-

15 liganden untereinander gleich, sie können aber auch verschieden voneinander sein.

Vorzugsweise weist der Ligand zumindestens ein oder zwei an zumindest ein Metallzentralatom bindende Donoratome als

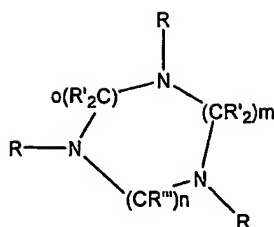
20 Carbanionkohlenstoffatom oder bezogen auf den Liganden ein formal zweibindiges bzw. zweiwertiges Atom ausgewählt aus der Gruppe C (Carben), Si (Silylen), Ge (Germylen), gegebenenfalls auch Sn oder Pb, auf, die jeweils Bestandteil eines aromatischen oder nicht aromatischen, vorzugsweise ungesättigten

25 Ringes sind, wobei die Mehrfachbindung in Konjugation mit den freien Elektronen des Donoratoms stehen kann. Vorzugsweise weist der das Donoratom aufweisende Ring zumindest ein oder zwei weitere Heteroatome auf, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe N, P, As, S, Se oder Te, insbesondere N, S, Se, die

30 jeweils gleich oder verschieden sein können.

Triazacycloalkane

28



17

- Einer, zwei, mehrere oder sämtliche der Liganden des erfindungsgemäßen Metallkomplexes können Triazacycloalkane sein, insbesondere solche der allgemeinen Formel 17, wobei m, n, o ganze Zahlen sind, vorzugsweise jeweils unabhängig voneinander ganze Zahlen von 0 bis 6, vorzugsweise von 0 bis 4, besonders bevorzugt jeweils unabhängig voneinander 1 oder 2. m, n und o können jeweils gleich oder verschieden voneinander sein. Substituenten R können beliebige Reste, bevorzugt Alkylreste, insbesondere Niederalkylreste mit C1 bis C6, oder Arylreste sein, einschließlich Wasserstoff. Die Alkyl- oder Arylreste können substituiert oder unsubstituiert sein. Die Reste können jeweils gleich oder verschieden sein. Alle oder mehrere der Substituenten R können freie Elektronenpaare sein, wodurch der Ligand formal eine oder mehrere negative Ladungen erhält. Die Reste R' können beliebige Substituenten, bevorzugt Wasserstoff, Alkyl oder Aryl sein, wobei im Einzelnen die Ausführungen zu dem Rest R entsprechend gelten. Die verschiedenen Reste R' können gleich oder verschieden sein. Es versteht sich, dass eines oder mehrere der N-Atome der Triazacycloalkane auch durch ein Atom ausgewählt aus der Gruppe P, As, Sb ersetzt sein können. Bevorzugt sind hierbei Triphosphacycloalkane.
- Ferner versteht es sich, dass für den Fall, dass m, n und/oder o ganze Zahlen von 2 oder größer sind, die genannten Gruppen zwischen den Heteroatomen des zyklischen Liganden auch ungesättigt sein können, beispielsweise unter Ausbildung von Triaza(hetero)cycloalkenen, -dialkenen, -trialkenen oder dergleichen. Die Alkyl- oder Arylreste der Substituenten R und/oder R' können jeweils auch Heteroatome aufweisen.

Fullerene

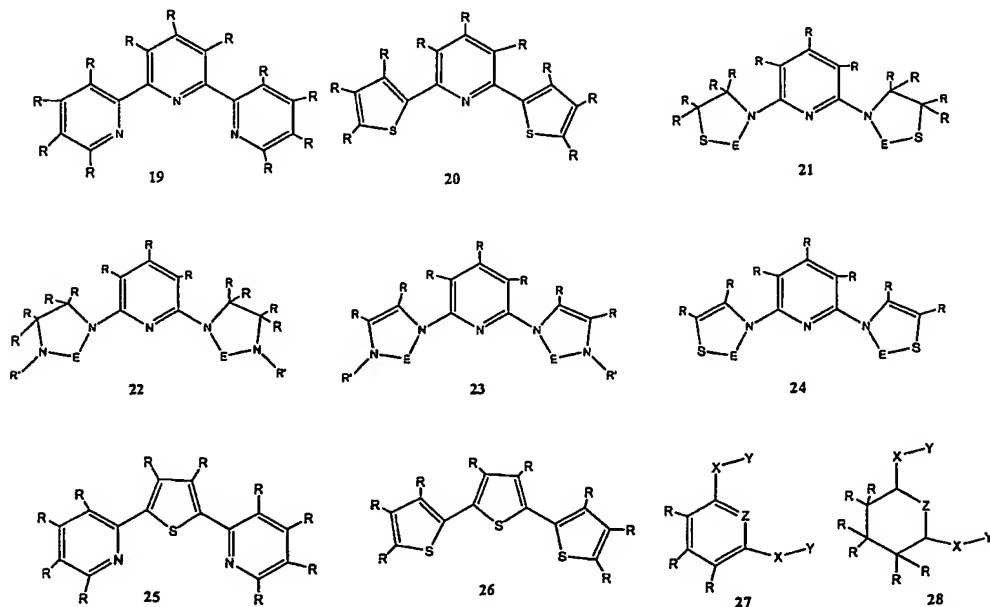
Bevorzugt sind weiterhin Komplexe, bei welchen mindestens ein, zwei oder sämtliche der Liganden Buckminster-Fullerene sind, die an das Zentralatom des Komplexes binden. Die Buckminster-Fullerene können insbesondere C₆₀- und/oder C₇₀-Fullerene sein. Derivate dieser Fullerene, insbesondere substituierte Fullerene, seien hiermit mit umfasst. Die Fullerene stellen hierbei letztlich substituierte Cyclopentadienyl-Liganden dar, da diese über den Cyclopentadienyl-Ring das Zentralmetallatom komplexieren.

Pincer-Liganden

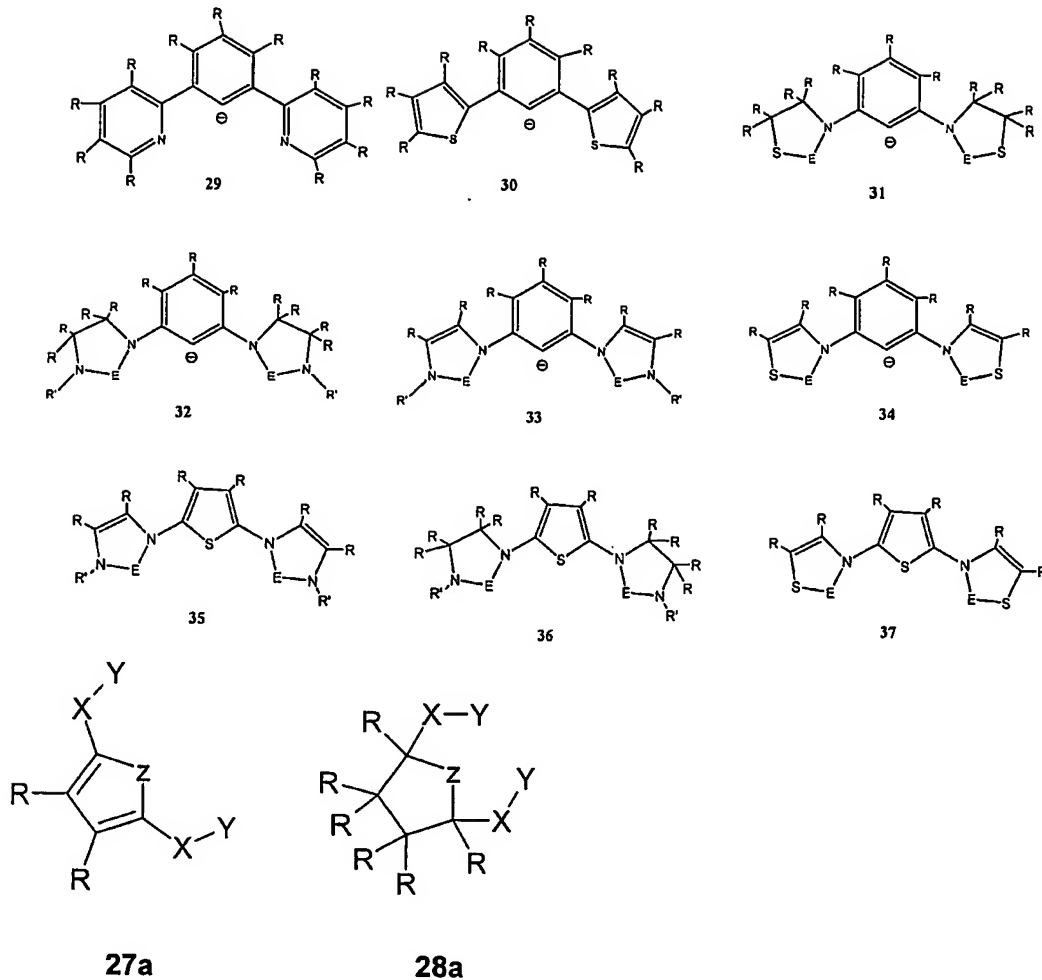
Besonders bevorzugt sind ferner sogenannte Pincer-Liganden, die gegenüber dem Zentralmetallatom des Komplexes als dreizählige Liganden wirken. Insbesondere können derartige Pincer-Liganden meridional an das Zentralatom gebunden sein. Die Pincer-Liganden können insbesondere 6-Elektronendonatoren darstellen. Die (formal unkomplexierten) Pincer-Liganden können neutral oder geladen sein, vorzugsweise negativ geladen.

Vorzugsweise weisen ein, zwei oder sämtliche der Pincer-Liganden des Komplexes eine der allgemeinen Strukturen 27, 27a, 28 oder 28a gemäß untenstehenden Formeln auf, beispielsweise weisen ein, zwei oder sämtliche Pincer-Liganden des Komplexes eine der Strukturen 27 oder 28 bzw. 27a oder 28a auf. Insbesondere können sämtliche Liganden des Komplexes eine der Strukturen 27 oder 27a oder 28 oder 28a aufweisen. Es versteht sich, dass die Pincer-Liganden eines Komplexes gleich oder verschieden sein können. Die Pincer-Liganden weisen somit einen zentralen Ring mit einem Heteroatom Z oder C=Atom (Carbanion), welches an das Zentralmetallatom bindet, sowie zwei weitere Ligandenatome Y auf, die über Brückenatome oder verbrückende Atomgruppen X mit dem das Heteroatom Z aufweisenden Ring verbunden sind. Gegebenenfalls können auch eine oder mehrere der Gruppen X in dem Liganden gemäß den Verbindungen 27, 27a, 28 oder 28a fehlen. Die

Gruppen X und/oder Y innerhalb des Liganden 27, 27a, 28 oder 28a können jeweils gleich oder verschieden sein. Insbesondere kann der das mittlere Ligandatome des Pincer-Liganden tragende Ring ein 5-gliedriger oder 6-gliedriger Ring sein, der gegebenenfalls ein oder mehr Heteroatome aufweisen kann, von denen eines ein Donoratom sein kann. Eine oder beide der X-Y-Gruppen können hierbei ebenfalls Ringe oder Bestandteile von Ringsystemen darstellen, insbesondere Bestandteile von 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die jeweils neben dem Atom Y weitere Heteroatome aufweisen können. Das Atom Y kann jeweils auch ein Kohlenstoffatom sein. Zumindest eines, zwei oder drei Donoratome Y, Y' und Z des Pincer-Liganden oder eines, zwei oder drei oder mehr der Donoratome des mindestens zwei Pincer-Liganden aufweisenden Komplexes können verschieden von Stickstoff sein. Der Pincer-Ligand kann zumindest einen oder zwei oder mehr jeweils ein Ligandatome enthaltenden Ring mit einer Anzahl von Ringatomen aufweisen, die von 6 verschieden ist, insbesondere einen 5-Ring. Dieser Ring kann der das mittlere Ligandenatom Z enthaltende Ring sein oder eine der X-Y-Gruppen bilden. Sämtliche Donoratome können Bestandteil eines 5-gliedrigen Ringes sein, der jeweils ungesättigt oder aromatisch sein kann.



31



Ein, zwei oder mehr Donoratome des Liganden oder alle Donorato-
 5 me des Komplexes können jeweils Bestandteil eines aromatischen
 Ringes oder eines konjugierten, ungesättigten Systems sein.
 Dies gilt insbesondere für Donoratome S, C(II)(Carben),
 C(Carbanion), Si(II) und/oder Ge(II). Im Falle niedervalenter
 Donoratome, z.B. divalenter Donoratome wie Carben, Germyle,
 10 Silylen, kann das Donoratom insbesondere auch benachbart zu ei-
 nem oder zwei Heteroatomen mit freiem Elektronenpaar wie N, P,
 As, Ab, S, Se, Te sein, das vorzugsweise mit leeren oder nicht
 maximal besetzten Orbitalen des Donoratoms in Konjugation
 steht. Dies kann sowohl für die Pincer-Liganden als auch für
 15 die untenstehenden En- oder zweizähnigen Liganden gelten.

In den Verbindungen 27, 27a, 28, 28a ist Y ein donorfähiges He-

tero- oder Kohlenstoffatom, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe N, P, O, S, Se, Te, C, Si, Ge, Sn, Pb, beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe C, N, P, O, S, Se, ohne hierauf beschränkt zu sein. Das Atom Y kann von N verschieden sein. Die beiden Atome Y können gleich oder verschieden sein. Y kann Teil eines Ringes oder Ringsystems sein. Insbesondere kann Y ein Kohlenstoffatom, z.B. ein Carbanion- oder Carbenkohlenstoffatom sein, oder ein Ge-Atom sein, insbesondere ein Germylen (Ge(II)), oder ein Si-Atom sein, insbesondere ein Silylen (Si(II)), oder ein Schwefelatom sein.

Z ist ein donorfähiges Heteroatom oder Kohlenstoffatom, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe C, N, P, O, S. Ist zumindest eines der Atome Y ein N-Atom, so kann Z von N verschieden sein. Insbesondere kann Z ein Kohlenstoffatom, z.B. ein Carbanion- oder Carbenkohlenstoffatom sein, oder ein Ge-Atom sein, insbesondere ein Germylen (Ge(II)), oder ein Si-Atom sein, insbesondere ein Silylen (Si(II)), oder ein Schwefelatom sein.

X stellt einen „Abstandshalter“ dar und kann ein beliebiges zumindest zweibindiges Atom oder eine Atomgruppe sein. Insbesondere kann X eine verzweigte oder unverzweigte Alkylkette, insbesondere eine Niederalkylkette mit C1 bis C6, vorzugsweise C1 bis C4 oder ein oder zwei Atomen sein, wobei X keine Heteroatome oder ein oder mehrere Heteroatome aufweisen kann. Die Heteroatome können Bestandteil der Brücke sein. X kann ein Arylsubstituent, einschließlich eines kondensierten Arylsubstituenten mit oder ohne Heteroatomen sein, einschließlich ein Alkyl-Arylsubstituent mit oder ohne Heteroatom. X kann auch ein einzelnes Heteroatom, beispielsweise O, S, N, P oder dergleichen sein. R kann ein beliebiger Substituent, bevorzugt H, Alkyl, insbesondere Niederalkyl mit C1 bis C6 oder Aryl sein. Der Alkyl- oder Arylrest kann substituiert oder unsubstituiert sein und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aufweisen. Die einzelnen Substituenten R können gleich oder verschieden sein. Zwei Substituenten R können Teil eines Ringes sein, der gesät-

tigt, ungesättigt, einschließlich aromatisch, sein kann und bevorzugt Teil eines an dem Grundgerüst ankondensierten Ringsystems sein kann. Für R' gelten die Ausführungen zu R, wobei R' insbesondere ein von Wasserstoff verschiedenes Atom oder eine
5 Atomgruppe ist. Die Substituenten R' können jeweils gleich oder verschieden voneinander sein.

E kann jeweils ein Atom ausgewählt aus der Gruppe C, Si, Ge, Sn, Pb sein, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe C, Si, Ge,
10 insbesondere C oder Ge sein, beispielsweise jeweils in Oxidationsstufe (II). Das Donoratom E kann einen Carben, Germen oder Silylen-Liganden bilden, vorzugsweise bilden zwei Donoratome E jeweils einen Biscarben-, Bisgermen- oder Bissilylen-Liganden oder gemischte Liganden mit diesen Donoratomen. Der ein E-Atom
15 aufweisende Ring des Pincer-Liganden weist vorzugsweise, gegebenenfalls abgesehen von E, mindestens ein oder zwei weitere Heteroatome auf, die vorzugsweise jeweils Bestandteil eines Ringes sind, vorzugsweise eines ungesättigten oder aromatischen Ringes. Das/die weitere(n) Heteroatom(e) binden vorzugsweise an
20 das Atom E, gegebenenfalls über ein ungesättigtes System wie eine Doppelbindung. Heteroatome können insbesondere N oder S sein. Der das Donoratom E (insbesondere als Carben C(II), Ge(II), Si(II)) aufweisende Ring kann zwei zusätzliche N-Atome, zwei S-Atome oder ein N- und ein S-Atom aufweisen.

25 Der mindestens einen, mehrere oder ausschließlich Pincer-Liganden aufweisende Komplex weist vorzugsweise zumindest ein Zentralatom ausgewählt aus der Gruppe Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe Mn, Fe, Co, Ni, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe Fe, Co, Ni, gegebenenfalls einschließlich Mn, auf. Das mindestens eine Zentralatom kann ausgewählt sein aus der Gruppe Cr, Mo, W und beispielsweise Mo oder W, gegebenenfalls auch Cr sein. Das Zentralatom kann auch allgemein ein Atom der 7ten bis 10ten Übergangsmetallgruppe sein, es kann hierbei verschieden von Cr oder
35 Ru sein, ohne dass dies zwingend ist.

Insbesondere können Verbindungen 20 bis 26 und 29 bis 37 die oben genannten Zentralatome aufweisen, die gegebenenfalls verschieden von Cr oder Ru sein können. Die Verbindungen 20 bis 26 und 29 bis 37 können aber auch ein anderes Zentralatom ausgewählt aus der Gruppe der ersten, der zweiten oder der dritten Übergangsmetallperiode aufweisen.

Der Ligand kann ausgewählt sein aus der Gruppe der Verbindungen 20 bis 24, wobei eines oder mehrere der Atome S bzw. N der terminalen Fünfringe auch jeweils ersetzt sein können durch Se, Te oder gegebenenfalls O bzw. P, As oder Sb. Eine oder mehrere der Doppelbindungen der Fünfringe der Verbindungen 20 bis 24 können gegebenenfalls auch gesättigt sein. E kann jeweils insbesondere Carbenkohlenstoff C(II), Ge(II) (Germylen) oder Si(II) (Silylen) sein, gegebenenfalls auch O.

Der Pincer-Ligand kann ferner ausgewählt sein aus der Gruppe der Verbindungen 25 oder 26, wobei das S-Atom des mittleren 5-Ringes oder eines oder beide der S-Atome der terminalen 5-Ringe der Verbindung 26 ein Se oder Te-Atom, gegebenenfalls auch O, sein kann. Eine oder mehrere der Doppelbindungen des Systems können auch gesättigt sein. E kann jeweils insbesondere Carbenkohlenstoff C(II), Ge(II) oder Si(II) sein.

Beispielsweise kann der Ligand ausgewählt sein aus der Gruppe der Verbindungen 29, 30, 31, wobei eines oder mehrere der Atome S ersetzt sein können durch Se oder Te, gegebenenfalls auch O, und eines oder mehrere der Atome N ersetzt sein können durch P, As oder Sb. E kann jeweils insbesondere Carbenkohlenstoff C(II), Ge(II) oder Si(II) sein.

Der Pincer-Ligand kann ausgewählt sein aus der Gruppe der Verbindungen 32 bis 34, wobei E insbesondere ein zweibindiges C (Carben)-, Si (Silylen)- oder Ge(Germylen)- Atom sein kann. Eines oder mehrere der Atome N können ersetzt sein durch P, As

oder Sb. Eines oder mehrere der Atome S können ersetzt sein durch Se oder Te, oder gegebenenfalls O.

Der Pincer-Ligand kann ferner ausgewählt sein aus der Gruppe der Verbindungen 35, 36 oder 37, wobei E vorzugsweise ein zweibindiges Kohlenstoffatom (Carben), Si(II) oder Ge(II) ist. Mindestens eines der Atome N kann ersetzt sein durch P, As oder Sb. Mindestens eines der Atome S kann ersetzt sein durch Se oder Te, oder gegebenenfalls O.

10

Weist der Ligand aus der Gruppe der Verbindungen 19 bis 26 und 29 bis 37, insbesondere der Verbindungen 20 bis 26 und 29 bis 37, ein zweibindiges Ligandenatom E ausgewählt aus der Gruppe C, Si, Ge, Sn, Pb, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe C, Si, Ge auf, so ist das Zentralatom des Komplexes vorzugsweise Cobalt, insbesondere Co (II) oder Ru, insbesondere Ru(0).

15

Ferner kann der Ligand ein zweizähniger Ligand der allgemeinen Struktur 45, 45a, 46, 46a sein. Die X-Y-Gruppe kann insbesondere einen heterocyclischen Ring mit Y als Heterodonoratom bilden, wobei der Ring vorzugsweise ein 5- oder 6-Ring ist. Bezüglich der Atome oder Atomgruppen Z, X und Y sowie der Substituenten R und R' sei auf die obigen Ausführungen zu den Pincer-Liganden verwiesen.

20

Insbesondere können ein, zwei oder sämtliche Liganden des Komplexes ausgewählt sein aus der Gruppe der Verbindungen 45, 45a, 46, 46a, beispielsweise eine Verbindung 45 oder 45a oder 46 oder 46a, wobei für die Gruppen Z, X, Y die obigen Ausführungen zu den Pincerliganden gelten.

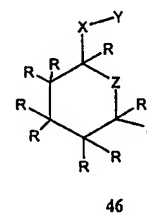
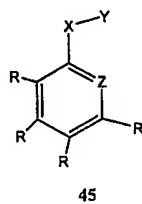
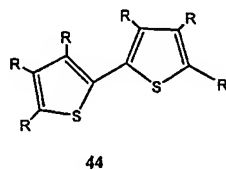
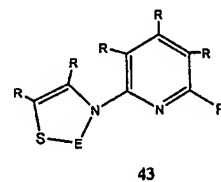
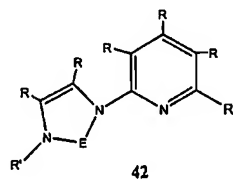
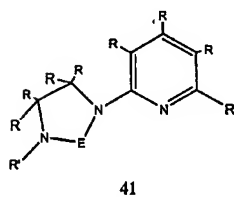
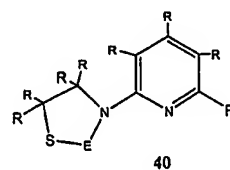
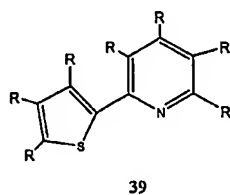
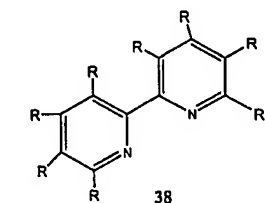
30

Insbesondere können ein, zwei oder sämtliche der Liganden des Komplexes ausgewählt sein aus der Gruppe der Verbindungen 38 bis 44 und 47 bis 56, insbesondere aus der Gruppe der Verbindungen 39 bis 44 und 47 bis 56, wobei für die Gruppen R und E die obigen Ausführungen zu den Pincer-Liganden entsprechend

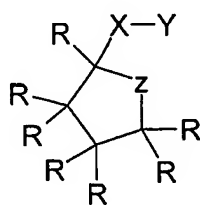
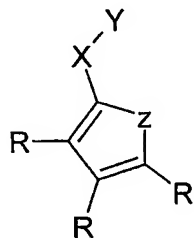
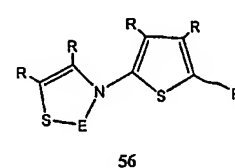
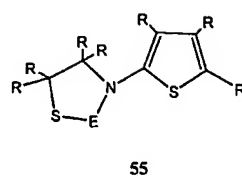
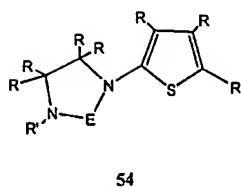
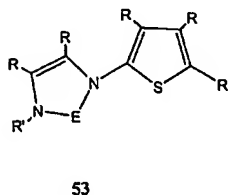
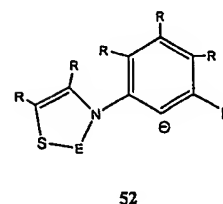
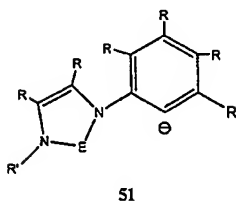
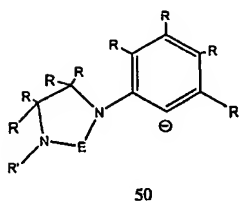
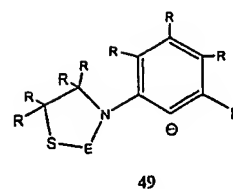
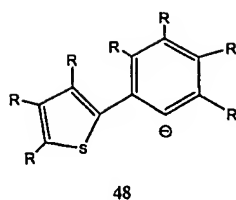
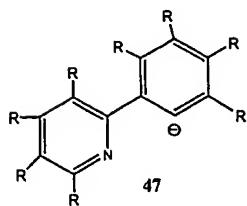
35

gelten. Insbesondere kann auch hier der Ligand einen Ring mit einem zweibindigen Donoratom S, C, Si, Ge, Sn, Pb aufweisen, insbesondere ein Donoratom C, Si, Ge, so dass entsprechende Carbanionen, Carbene, Silylene oder Germylene vorliegen.

5



37



- 5 Insbesondere kann ein Ligand mit einer der allgemeinen Strukturen 27, 27a, 28, 28a, 45, 45a, 46, 46a ein Atom Z mit C⁻ (Carbanion) oder C(II) (Carben) aufweisen. Insbesondere können dann eines oder beide der Ligandatome Y ein Atom E ausgewählt aus der Gruppe C, Si, Ge, Sn, Pb, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe C, Si, Ge sein, wobei E (innerhalb des Liganden) zweifach
- 10 bindig ist.

Insbesondere kann das Donoratom Y einer der Verbindungen 27, 27a, 28, 28a, 45, 45a, 46, 46a das Schwefelatom eines Thiophen-

15 rings sein, dass gegebenenfalls auch durch Se oder Te ersetzt sein kann, gegebenenfalls auch durch O.

Ferner kann der Ligand ausgewählt sein aus der Gruppe der Verbindungen 40, 41, 42, 43, wobei jeweils N auch ersetzt sein kann durch P, As oder Sb und S jeweils ersetzt sein kann durch
5 Se, Te, gegebenenfalls auch O.

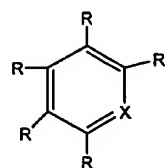
Ferner kann der Ligand ausgewählt sein aus der Gruppe der Verbindungen 47, 48, 49, 50, 51, 52, insbesondere auch aus der Gruppe der Verbindungen 49, 50, 51, 52, wobei jeweils S ersetzt
10 sein kann durch Se oder Te oder gegebenenfalls auch O und N ersetzt sein kann durch P, As, Sb.

Der Ligand kann auch ausgewählt sein aus der Gruppe der Verbindungen 53, 54, 55 und 56, wobei S ersetzt sein kann durch Se,
15 Te oder gegebenenfalls O und N ersetzt sein kann durch P, As oder Sb, wobei E vorzugsweise ist C(II) (Carben), Si(II) (Silylen) oder Ge(II) (Germylen).

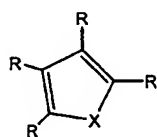
Ferner können zumindest ein, mehrere oder sämtliche der Liganden ausgewählt sein aus der Gruppe der Verbindungen 57 bis 64, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen 59 bis 64, wobei für E und R, R' die Ausführungen zu den Pincer-Liganden entsprechend gelten. Für X als Kohlenstoff- oder Heterodonatoratom gelten die Ausführungen zu Y oder zu Z bezüglich
25 der Pincer-Liganden. Insbesondere kann die Verbindung 58 ein, gegebenenfalls substituiertes, Cyclopentadienylanion, Thiophen, Pyrrol, Selenophen, Phosphen oder Furan sein. E ist vorzugsweise ein zweibindiges bzw. divalentes Atom aus der Gruppe C (Carben), Si (Silylen), Ge (Germylen), Sn, Pb, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe C, Si, Ge. E kann insbesondere auch C⁻
30 (Carbanion) sein. Gegebenenfalls können auch eine oder mehrere Doppelbindungen der Verbindungen 57 bis 64 gesättigt sein.

In Verbindungen des Typs 27, 27a und 28, 28a und im speziellen
35 in den Verbindungen 19 bis 26 und 29 bis 37, insbesondere 20 bis 26 und 29 bis 37, sowie in den Verbindungen 45, 45a, 46,

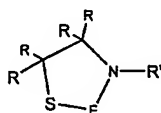
46a, im speziellen in den Verbindungen 38 bis 44 und 47 bis 56, 39 bis 44 und 47 bis 56, sowie in den Verbindungen 57 bis 64, insbesondere in den Verbindungen 59 bis 64, weist jeweils vorzugsweise zumindest einer, mehrere oder sämtliche der ein Dono-
 5 ratom aufweisenden Ringe eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1, 2 oder 3 oder mehr, vorzugsweise 4 oder mehr Kohlenstoffatomen auf, vorzugsweise eine nicht substituierte Alkylgruppe oder auch eine substituierte Alkylgruppe. Die Anzahl der C-Atome der Gruppe ist vorzugsweise von jeweils einschließlich 4 bis 20 o-
 10 der 4 bis 10, beispielsweise 4 bis 6. Vorzugsweise ist zumindest einer, zwei oder jeder der Ringe mit zumindest einem Substituenten, der gegenüber Wasserstoff oder einer Methylgruppe einen stärkeren +I Effekt und/oder einen +M-Effekt aufweist, substituiert. Vorzugsweise ist zumindest einem, zwei oder je-
 15 dem Donoratom ein mit diesem in Konjugation stehender +M Substituent zugeordnet. Vorzugsweise ist einer, zwei oder mehr oder jeder Ring mit zumindest einer Alkylgruppe substituiert oder einer Gruppe mit gleich oder stärkerem +I-Effekt. Es versteht sich, dass zumindest einer, mehrere oder sämtliche Ringe
 20 auch +M Substituenten aufweisen können, beispielsweise N-Alkyl- oder N-Dialkyl-Substituenten (oder P anstelle von N), wobei für Alkyl das oben Gesagte gilt.



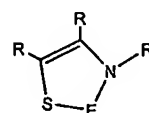
57



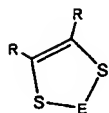
58



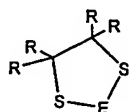
59



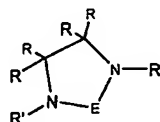
60



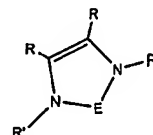
61



62



63



64

25

Es versteht sich, dass für den Fall, dass zumindest eines oder

sämtliche Zentralatome mehrere Substituenten aufweisen, zwei oder sämtliche Substituenten dem jeweils gleichen Substituententyp zugehören oder gleich sein können.

5 Ionisationspotential/Oxidationspotential

Vorzugsweise weist der erfindungsgemäße Metallkomplex ein Ionisationspotential in der Gasphase von $\leq 6,4$ eV, vorzugsweise von ≤ 6 eV, insbesondere $\leq 5,5$ eV auf. Insbesondere kann das Ionisationspotential des Komplexes in der Gasphase $\leq 5,0$ eV oder \leq
10 4,5 eV sein.

Das Gasphasenionisationspotential Ipg der erfindungsgemäß einsetzbaren Verbindungen kann beispielsweise gegenüber Tetrathiafulvalen (TTF) bestimmt werden, welches beträgt: Ipg = 6,4 eV
15 (siehe R. Gleiter, E. Schmidt, D. O. Cowan, J. P. Ferraris, J. Electr. Spec. Rel. Phenom. 2, 207 (1973)).

Das Oxidationspotential von TTF ist $E_{1/2(ox)} = -0,09$ V gegenüber Fe/Fe⁺ (Ferrocen/Ferrocenium) (M. Iyoda, T. Takano, N. Otani, K. Ugawa, M. Yoshida, H. Matsuyama, Y. Kuwatani, Chem. Lett., 1310 (2001)). Ausgehend von diesem Referenzpunkt kann
20 somit das Redoxpotential der erfindungsgemäßen n-Dotanden gegenüber Ferrocen/Ferrocenium $\leq -0,09$ V, vorzugsweise $\leq -0,6$ V, besonders bevorzugt $\leq -1,1$ V betragen, beispielsweise $\leq -1,6$ V
25 oder $\leq -2,1$ V betragen, ohne hierauf beschränkt zu sein.

Das Oxidationspotential gegenüber Ferrocen/Ferrocenium kann beispielsweise cyclovoltammetrisch bestimmt werden. Das Potential ist hierbei weitgehend unabhängig von dem gewählten Elektrolytssystem und kann gemäß IUPAC Empfehlung (Gritzner, G.; Kuta, J. Pure Appl. Chem. 1984, 56, 461-466) bestimmt werden. Das Elektrolytssystem muss ein ausreichend großes elektrochemisches Fenster und eine ausreichende Löslichkeit der Donorverbindung aufweisen. Als Elektrolytssystem ist beispielsweise geeignet Acetonitril / 1M LiClO₄/Pt Elektroden, wobei auch andere geeignete Elektrolytssysteme einsetzbar sind.
30
35

Dampfdruck

Der Dampfdruck des erfindungsgemäß eingesetzten Komplexes kann insbesondere bei $30^{\circ}\text{C} < 10^{-3} \text{ Pa}$ sein, beispielsweise $\leq 5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ oder $\leq 1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$.

Die jeweils verwendeten erfindungsgemäßen n-Dotanden und/oder die jeweils verwendeten Komplexe können luftstabil sein, gegebenenfalls können die jeweils verwendeten erfindungsgemäßen n-Dotanden und/oder Komplexe jeweils auch luftinstabil sein.

Synthese der erfindungsgemäßen n-Dotandenkomplexe und deren Liganden15 Allgemeines

Die Synthese der erfindungsgemäßen n-Dotanden Metallkomplexe kann beispielsweise durch unmittelbare Synthese der Verbindungen oder durch Reduktion von Salzen erfolgen, wobei der resultierende neutrale Metallkomplex in dem Salz als Kation vorliegt. Das Anion kann jedes beliebige geeignete Anion darstellen, beispielsweise Halogen, Perchlorat, Sulfat oder dergleichen. Die Reduktion kann beispielsweise elektrochemisch oder chemisch erfolgen, ohne hierauf beschränkt zu sein. Die Reduktion kann beispielsweise durch Elektrokristallisation erfolgen, wobei das hierdurch gewonnene Produkt, welches an der Arbeitselektrode geerntet werden kann, nachfolgend gereinigt werden kann. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Komplexe kann insbesondere aber auch ohne Anwendung eines derartigen Elektrokristallisationsschrittes erfolgen.

30

Syntheseverfahren

Die erfindungsgemäßen Komplexe lassen sich nach bekannten Verfahren synthetisieren, teilweise sind sie auch kommerziell erhältlich. Die Synthese der Liganden der erfindungsgemäßen Komplexe und der Komplexe selber sind beispielsweise in folgenden Literaturstellen beschrieben, die hiermit jeweils vollumfäng-

35

lich als Referenz von der Anmeldung mit eingeschlossen sind. Es versteht sich, dass die genannten Literaturstellen nur beispielhaft angegeben sind und die Liganden und Komplexe meist auch durch andere geeignete Verfahren synthetisierbar sind.

5

Paddlewheel-Komplexe

Die Paddlewheel-Komplexe können entweder durch Ligandensubstitution aus anderen Paddlewheel-Komplexen (F. A. Cotton, J. G. Norman Jr., J. Coord. Chem. 1 (1970) 161-72; F. A. Cotton, D. J. Timmons, Polyhedron 17 (1998) 179-84), durch Salzmetathese aus dem Metallhalogenid und einem anionischen Liganden (F. A. Cotton, D. J. Timmons, Polyhedron 17 (1998) 179-84), durch Reduktion eines kationischen Paddlewheel-Komplexes (F. A. Cotton, P. Huang, C. A. Murillo, X. Wang, Inorg. Chem. Commun. 6 (2003) 121-6) oder in einer Redoxreaktion aus einer Metallverbindung und dem Liganden (T. A. Stephenson, E. Bannister, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (1964) 2538-41) dargestellt werden.

Darüber hinaus wurde ein neues Verfahren entwickelt, nach dem sich die Paddlewheel Komplexe vom Typ 65a-d effizient in einer Einstufensynthese darstellen lassen. Dazu wird ein entsprechendes anorganisches Metallsalz mit freien Basen der in 65 a-d angegebenen Liganden und einem geeigneten starken Reduktionsmittel in einem geeigneten organischen Lösungsmittel zum Rückfluß erhitzt, bis die Umsetzung vollständig abgelaufen ist. Als geeignete Lösungsmittel werden vorzugsweise solche eingesetzt, in denen die gebildeten Komplexe eine hinreichende Stabilität aufweisen, vorzugsweise jedoch Dialkylether, cyclische Ether, cyclische und offenkettige Polyether wie 1,4-Dioxan, Dimethoxyethan, etc., Aromaten und Mischungen derselben.

Geeignete Reduktionsmittel sind beispielsweise unedle Metalle, bevorzugt Alkalimetalle wie Natrium, Kalium und Cäsium.

Die Komplexe werden nach Abtrennen der anorganischen Nebenprodukte durch Kristallisation, Fällen oder Sublimation isoliert.

35

Durch die neuartige Einstufensynthese wird ein zeit und resour-

censparender Zugang zu Komplexen des Typs W_2L_4 eröffnet.

Im Weiteren folgen Ausführungsbeispiele:

5 Synthese der Liganden und ihrer Vorstufen

Beispiel 1:

1. Imidazo[1,2-a]pyrimidin Hydroperchlorat

10

Die Herstellung erfolgte nach einer in der Literatur beschriebenen Methode (M. Künstlinger, E. Breitmaier, Synthesis 1983 (2), 161-162). Davon abweichend wurde das Produkt durch Zugabe von Perchlorsäure als Imidazo[1,2-a]pyrimidin Hydroperchlorat
15 isoliert.

Fp. 195 °C

^1H -NMR (500 MHz, CD_3CN) [ppm]:

8,99-8,96 (m, 2H); 7,98 (d, 1H); 7,93 (d, 1H); 7,58 (dd, 1H)

20 MS: $m/z = 119$ $[\text{M}]^+$

2. 5,6,7,8-Tetrahydro-imidazo[1,2-a]pyrimidin

25 4,2 g Imidazo[1,2-a]pyrimidin Hydroperchlorat wurden in essigsaurer Lösung mit Palladium auf Aktivkohle 8 h unter H_2 -Zufuhr erwärmt. Anschließende Filtration, Entfernen des Lösungsmittels und Zugabe von Diethylether lieferte das 5,6,7,8-Tetrahydro-imidazo[1,2-a]pyrimidin Hydroacetat als farblose Kristalle, die
30 aus Ethanol umkristallisiert wurden.

Ausbeute: 3,21 g

Fp. 65°C

^1H -NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) [ppm]:

35 6,97 (d, 1H); 6,91 (d, 1H); 3,90 (t, 2H); 3,25 (t, 2H); 1,98 (quint., 2H)

Die Freisetzung des 5,6,7,8-Tetrahydro-imidazo[1,2-a]pyrimidins erfolgte in alkalischer Ethanollösung.

5 Ausbeute: 3,08 g

Fp. 110°C

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) [ppm]:

6,51 (d, 1H); 6,36 (d, 1H); 6,09 (s, 1H); 3,80 (t, 2H); 3,16 (t, 2H); 1,90 (quint., 2H)

10 MS: m/z = 123 [M]⁺

Beispiel 2:

15 1. 2-Amino-4,6-dimethyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin

1 g 2-Amino-4,6-dimethylpyrimidin wurden im salzsauren Milieu (2 M HCl) mit Palladium auf Aktivkohle als Katalysator für 14 h unter H₂-Zufuhr erwärmt. Anschließende Filtration, Entfernung
20 des Lösungsmittels und Zugabe von Diethylether lieferte das 2-Amino-4,6-dimethyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin Hydrochlorid, das aus i-Propanol/Diethylether umkristallisiert und im Vakuum getrocknet wurde.

25 Ausbeute: 1,03 g

Fp. 129°C

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) [ppm]:

8,14 (s, 2H); 6,81 (s, 2H); 3,48 (m, 2H); 1,98 (d, 1H); 1,14 (d, 6H); 1,10 (d, 1H)

30

Die Freisetzung des 2-Amino-4,6-dimethyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidins erfolgte in alkalischer Ethanollösung.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) [ppm]:

35 3,46 (m, 2H); 1,98 (m, 1H); 1,13 (d, 6H); 1,10 (d, 1H)

2. 2,4-Dimethyl-3,4-dihydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin Hydroperchlorat

5 0,66 g 2-Amino-4,6-dimethyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin wurden in methanolischer Lösung unter Zugabe von Perchlorsäure mit einer äquimolaren Menge von 1,1,3,3-Tetramethoxypropan unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Entfernung des Lösungsmittel und Überschichten des Rückstandes mit Diethylether lieferte das
10 2,4-Dimethyl-3,4-dihydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin Hydroperchlorat, das abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 0,46 g

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) [ppm]:

15 9,86 (s, 1H); 8,75 (dd, 1H); 8,55 (dd, 1H); 6,99 (dd, 1H); 4,43 (m, 1H); 3,76 (m, 1H); 2,29 (m, 1H); 1,69 (quar, 1H); 1,57 (d, 3H); 1,27 (d, 3H)

3. 2,4-Dimethyl-1,3,4,6,7,8-hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin
20

0,5 g 2,4-Dimethyl-3,4-dihydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin Hydroperchlorat wurden in essigsaurer Lösung mit Palladium auf Aktivkohle 8 h unter H₂-Zufuhr erwärmt. Anschließende Filtration,
25 on, Entfernen des Lösungsmittels und Zugabe von Diethylether lieferte das 2,4-Dimethyl-1,3,4,6,7,8-hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin Hydroacetat als farblose Kristalle, die aus Ethanol umkristallisiert wurden.

30 Ausbeute: 0,37 g

Fp. 101 °C

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) [ppm]:

7,47 (s, 1H); 7,09 (s, 1H); 3,50-3,55 (m, 1H); 3,43-3,39 (m, 1H); 3,35-3,21 (m, 3H); 3,05-3,03 (m, 1H); 2,11 (m, 1H); 1,95-
35 1,91 (m, 1H); 1,78-1,71 (m, 1H); 1,37-1,30 (quar, 1H); 1,24 (d, 3H); 1,14 (d, 3H)

Die Freisetzung des 2,4-Dimethyl-1,3,4,6,7,8-hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidins erfolgte in alkalischer Ethanollösung.

5

Ausbeute: 0,1 g

Fp. 133 °C

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) [ppm]:

3,24-3,16 (m, 3H); 3,16-3,14 (m, 1H); 3,09-2,93 (m, 1H); 2,86-
10 2,83 (m, 1H); 1,89-1,85 (m, 1H); 1,77-1,73 (m, 1H); 1,65-1,58
(m, 1H); 1,17-1,10 (m, 4H); 0,97 (d, 3H)

MS: m/z = 167 [M]⁺

Beispiel 3:

15

1. Benzimidazo[1,2-a]pyrimidin Hydroperchlorat

Die Herstellung erfolgte nach einer in der Literatur beschriebenen Methode (M. Künstlinger, E. Breitmaier, Synthesis 1983
20 (2), 161-162). Davon abweichend wurde das Produkt durch Zugabe von Perchlorsäure als Benzimidazo[1,2-a]pyrimidin Hydroperchlorat isoliert.

Fp. 245 °C

25 ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) [ppm]:

9,98 (dd, 1H); 9,26 (dd, 1H); 8,60 (d, 1H); 7,95 (d, 1H); 7,86-
7,81 (m, 2H); 7,73 (t, 1H)

2. 1,2,3,4-Tetrahydro-benzimidazo[1,2-a]pyrimidin

30

0,602 g Benzimidazo[1,2-a]pyrimidin Hydroperchlorat wurden in salzsaurer Lösung (2 M HCl) mit Palladium auf Aktivkohle 9 h unter H₂-Zufuhr erwärmt. Anschließende Filtration, Entfernen des Lösungsmittels und Zugabe von Diethylether lieferte das
35 1,2,3,4-Tetrahydro-benzimidazo[1,2-a]pyrimidin Hydrochlorid als farblose Kristalle, die aus Ethanol umkristallisiert wurden.

Ausbeute: 0,18 g

Fp. 212 °C

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) [ppm]:

5 12,62 (s, 1H); 9,18 (s, 1H); 7,47 (m, 1H); 7,38 (m, 1H); 7,27 (m, 1H); 4,08 (t, 2H); 3,48 (m, 2H); 2,14 (quint., 2H)

MS: m/z = 174 [M]⁺

10 Die Freisetzung des 1,2,3,4-Tetrahydro-benzimidazo[1,2-a]pyrimidins erfolgte in alkalischer Ethanollösung.

Fp. 190 °C

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) [ppm]:

7,13-7,07 (m, 3H); 6,92 (m, 1H); 6,85 (m, 1H); 3,96 (t, 2H); 3,31 (t, 2H); 2,03 (quint., 2H)

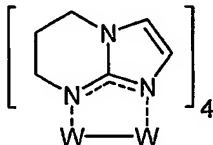
15 MS: m/z = 173 [M]⁺

Allgemeine Synthese der Komplexe des Typs M₂L₄

20 MCl₄ (WCl₄, 1,00 g, 3,07 mmol), mindestens 2 Äquivalente des jeweiligen Liganden (9,21 mmol) und Kalium im Überschuss (ca. 1 g) werden in 50 mL THF zum Rückfluss erhitzt. Danach lässt man abkühlen und filtriert die Mutterlauge ab. Das Filtrat wird zur Trockene eingeeengt und mit Toluol extrahiert. Das Produkt wird mit Hexan als brauner Feststoff gefällt, durch Filtration isoliert und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeuten um 30%.

Beispiel 4:

Tetrakis[tetrahydro-imidazo[1,2-a]pyrimidinato]diwolfram-II



30

Synthese wie oben beschrieben mit 1,13g des Liganden 5,6,7,8-Tetrahydro-imidazo[1,2-a]pyrimidin.

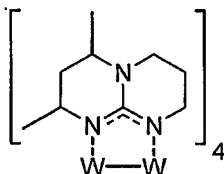
¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆) [ppm]:

6,7-6,2 (br, 2H); 3,8-3,3 (br, 4H); 1,9-1,3 (br, 2H).

Beispiel 5:

5

Tetrakis[dimethyl-1,3,4,6,7,8-hexahydro-2H-
pyrimido-1,2-a]pyrimidinato]diwolfram-II



Synthese wie oben beschrieben mit 1,54g des Liganden 2,4-Dimethyl-1,3,4,6,7,8-hexahydro-2H-pyrimido-[1,2-a]pyrimidin.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆) [ppm]:

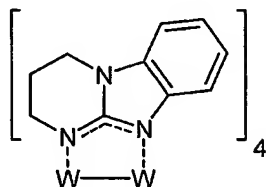
3,5-2,6 (br, 4H); 2,0-1,3 (br, 4H); 1,3-0,9 (br, 6H).

ESI-MS: m/z = 184 [M⁺ + 3 OH].

15

Beispiel 6:

Tetrakis[tetrahydro-
benzo[4,5]imidazo[1,2-a]pyrimidinato]diwolfram-II



20

Synthese wie oben beschrieben mit 1,54g des Liganden 1,2,3,4-Tetrahydro-benzimidazo[1,2-a]pyrimidin.

In Abwandlung der allgemeinen Synthesevorschrift wird dieses Produkt aus der Mutterlauge mit Hexan gefällt. Der isolierte Feststoff ist nicht in Toluol löslich.

25

¹H-NMR (500 MHz, THF-d₈) [ppm]:

6,60 (m, br, 1H); 6,55 (m, br, 1H); 6,40 (m, br, 1H); 6,34 (m, br, 1H); 3,72 (br, 2H); 3,42 (br, 2H); 1,77 (br, 2H).

Carbene

Für die Synthese der N-heterocyclischen Carbene NHC gibt es mehrere Literatur bekannte Standardverfahren, das Imidazolverfahren, Thioketonverfahren und das Silberoxidverfahren (Metalltransfervverfahren). Siehe hierzu: W. A. Herrmann, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 41 (2002) 1290-1309; W. A. Herrmann, C. Kocher, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 36 (1997) 2162-87; A. H. Cowley, J. Organomet. Chem. 617-8 (2001) 105-9; T. Westkamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, J. Organomet. Chem. 600 (2000) 12-22.

Das Thioketonverfahren basiert im wesentlichen auf dem Prinzip, das auch für die Silylene und Germylene angewendet wird. Allerdings wird anstelle des GeCl_2 bzw. SiCl_4 Thiophosgen verwendet und anschließend mit Kalium, Natriumamalgam oder KC_8 reduziert (N. Kuhn, T. Kratz, Synthesis (1993) 561; F. E. Hahn, L. Wittenbecher, R. Boese, D. Bläser, Chem. Eur. J. 5 (1999) 1931-5). Im Imidazolverfahren wird zunächst der N-substituierte Imidazolgrundkörper dargestellt. Das zweite Stickstoffatom wird dann gewöhnlich mit einem Alkylhalogenid quarternisiert und im letzten Schritt wird das Imidazoliumsalz mit einer geeigneten Base (KO^tBu , Cs_2CO_3 , BuLi etc) zum Carben umgesetzt (siehe beispielsweise: A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 361-3; M. R. Grimmet, Adv. Heterocyclic Chemistry 12 (1970) 105 und 134).

Das Silberoxidverfahren ist eine Variante des Imidazolverfahrens. Hier wird als Base Silberoxid verwendet. Es entsteht ein Silberkomplex des Carbens. Dieser kann das Carben auf ein anderes Metall übertragen (Metalltransfer) (Q.-X. Liu, F.-B. Xu, Q.-S. Li, X.-S. Zeng, X.-B. Leng, Y. L. Chou, Z.-Z. Zhang, Organometallics 22 (2003) 309-14; T. Ramnial, C. D. Abernethy, M. D. Spicer, I. D. McKenzie, I. D. Gay, J. A. C. Clyburne, Inorg. Chem. 42 (2003) 1391-3).

35

Silylene

Die Synthese der N-heterocyclischen Silylene geschieht analog der entsprechenden Germylene. Allerdings wird das Silicium(IV)chlorid verwendet, weshalb anschließend noch reduziert werden muß (siehe beispielsweise M. Denk, R. Lennon, R. Hayshi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 2691-2; B. Gehrhus, M. F. Lappert, J. Organomet. Chem. 617-8 (2001) 209-23).

Germylene

- 10 Die heterocyclischen Germylene (N, S) können zumeist durch Metallierung entsprechender Diimine, Diamine, Aminothiole oder Dithiole und anschließender Umsetzung mit Germanium(II)chlorid nach bekannten Methoden dargestellt werden (J. Pfeiffer, M. Noltemeyer, A. Meller, Z. Anorg. Allg. Chem. 572 (1989) 145-50; A. Meller, C.-P. Gräbe, Chem. Ber. 118 (1985) 2020-9; J. Pfeiffer, W. Maringgele, M. Noltemeyer, A. Meller, Chem. Ber. 122 (1989) 245-52; O. Kühl, P. Lönnecke, J. Heinicke, Polyhedron 20 (2001) 2215-22).
- 20 Die Synthese der Metallkomplexe ist beispielsweise beschrieben in: O. Kühl, P. Lönnecke, J. Heinicke, Inorg. Chem. 42 (2003) 2836-8; W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 31 (1992) 1485.

25

Pi-Perimeter

Bei den Pi-Perimeter Liganden und ihren Metallverbindungen gibt es eine Vielzahl von Verbindungen und daher viele verschiedene Synthesewege. Beispielfhaft seien genannt:

30

- Cyclopentadienyl: C. Janiak, H. Schumann, Adv. Organomet. Chem. 33 (1991) 331; J. Okuda, Top. Curr. Chem. 160 (1991) 99; N. J. Coville, K. E. du Plooy, W. Pickl, Coord. Chem. Rev. 116 (1992) 1; R. L. Halterman, Chem. Rev. 92 (1992) 965; M. L. Hays, T. P. Hanusa, Adv. Organomet. Chem. 40 (1996) 117; S. Brydges, L. E. Harrington, M. J. McGlinchey, Coord. Chem. Rev. 233-4 (2002)

75; T. Cuenca, P. Royo, Coord. Chem. Rev. 193-5 (1999) 447-98.

Arene: A. S. Abd-El-Aziz, Coord. Chem. Rev. 233-4 (2002) 177;

A. S. Abd-El-Aziz, Coord. Chem. Rev. 203 (2000) 219; R. D.

5 Pike, D. A. Sweigart, Coord. Chem. Rev. 187 (1999) 183.

Cycloheptatrienyl: M. L. H. Green, D. P. K. Ng, Chem. Rev. 95

(1995) 439; M. Tamm, B. Dreßel, R. Fröhlich, J. Org. Chem. 65

(2000) 6795; M. Tamm, T. Bannenberg, R. Dreßel, R. Fröhlich, D.

10 Kunz, Organometallics 20 (2001) 900; M. Tamm, T. Bannenberg, R.

Fröhlich, S. Grimme, M. Gerenkamp, Dalton Trans. (2004) 482-91;

M. Tamm, B. Dreßel, T. Lügger, R. Fröhlich, S. Grimme, Eur. J.

Inorg. Chem. (2003) 1088.

15 Cyclooctatetraendiyl: F. T. Edelmann, D. M. M. Freckmann, H.

Schumann, Chem. Rev. 102 (2002) 1851; P. W. Roesky, Eur. J. I-

norg. Chem. (2001) 1653.

ArenFeCp: Der Aufbau erfolgt entweder aus dem Ferrocen durch

20 Arensubstitution und anschließender Reduktion oder durch Umset-

zung von $\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ mit dem Aren und anschließender Redukti-

on: J.-R. Hamon, D. Astruc, P. Michaud, J. Am. Chem. Soc. 103

(1981) 758-66. Entsprechend sind auch andere ArenÜbergangsmet-

tallMetallCp-Komplexe darstellbar, beispielsweise mit den Me-

25 tallatomen Mn, Co, Ni, Cu, Zn oder auch Cr, Mo, W.

Borate

Insbesondere Borate gemäß den Verbindungen 11 bis 14 und 16

sind beispielsweise durch folgende Synthesewege herstellbar,

30 wobei jeweils auch andere geeignete Synthesewege möglich sein

können. Es versteht sich, dass gegebenenfalls auch andere Tri-

podliganden durch ähnliche Synthesewege erhalten werden können:

Aufbau des Pyrazols:

35 Die Synthese erfolgt im Allgemeinen durch Umsetzung eines β -

Diketons mit Hydrazin: M. B. Smith, J. March, March's Advanced

Organic Chemistry, Wiley, New York, 5. Auflage, 1193

Aufbau des Chelatliganden:

Nach einer ersten Variante kann die Synthese durch Umsetzung
5 des Pyrazols mit KBH_4 erfolgen, wie beispielsweise beschrieben
durch S. Trofimenko, J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 3170

Alternativ kann in einer Mehrstufensynthese durch Umsetzung von
Borsäuretrimethylester und einer Grignardverbindung zur Isobo-
10 ronsäure und anschließender Reaktion mit dem Pyrazol und Pyra-
zolat der Chelatligand erhalten werden: F. R. Bean, J. R. John-
son, J. Am. Chem. Soc. 54 (1932) 4415; E. Khotinsky, M. Mela-
med, Chem. Ber. 42 (1909) 3090; H. R. Snyder, J. A. Kuck, J. R.
Johnson, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 105; D. L. Reger, M. E.
15 Tarquini, Inorg. Chem. 21 (1982) 840..

Der Aufbau des erfindungsgemäß verwendeten Metallkomplexes wird
beispielsweise beschrieben in: S. Trofimenko, J. Am. Chem. Soc.
88 (1966) 1842; C. A. Kilner, E. J. L. McInnes, M. A. Leech, G.
20 S. Beddard, J. A. K. Howard, F. E. Mabbs, D. Collison, A. J.
Bridgeman, M. A. Halcrow, Dalton Trans. (2004) 236-43; S.
Trofimenko: Scorpionates: The Coordination Chemistry of
Polypyrazolylborate Ligands, Imperial College Press, London
1999; S. Trofimenko, Chem. Rev. 93 (1993) 943; S. Trofimenko,
25 Chem. Rev. 72 (1972) 497; S. Trofimenko, J. Am. Chem. Soc. 89
(1967) 3170; S. Trofimenko, J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 6288;
A. Paulo, J. D. G. Correia, M. P. C. Campello, I. Santos, Poly-
hedron 23 (2004) 331-60; S. Trofimenko, Polyhedron 23 (2004)
197-203.

30

Entsprechende Liganden mit einem Kohlenstoffbrückenatom statt
Bor sind erhältlich gemäß C. Pettinari, A. Cingolani, G. G.
Lobbia, F. Marchetti, D. Martini, M. Pellei, R. Pettinari, C.
Santini, Polyhedron 23 (2004) 451-69.

35

Liganden und Komplexe auf Basis des 2-Imidazolidinthions können

erhalten werden gemäß J. K. Voo, C. D. Incarvito, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, C. G. Riordan, Polyhedron 23 (2004) 405-12; H. M. Alvarez, J. M. Tanski, D. Rabinovich, Polyhedron 23 (2004) 395-403; C. A. Dodds, M. Jagoda, J. Reglinski, M. D. Spicer,
5 Polyhedron 23 (2004) 445-50.

Carborane

Der Aufbau des Carboransystems erfordert im Allgemeinen spezielle Bedingungen. Einige Vertreter sind kommerziell erhältlich.
10
Entsprechende Synthesen sind beispielsweise beschrieben durch R. A. Wiersboeck, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 1642-3; J. A. Dupont, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 1643; L. J. Todd, A. R. Burke, A. R. Garber, H. T. Sil-
15 verstein, B. N. Storhoff, Inorg. Chem. 9 (1970) 2175-9.

Die Synthese der korrespondierenden Metallkomplexe wurden beispielsweise beschrieben durch J. Bould, John D. Kennedy, G. Ferguson, F. T. Deeney, G. M. O'Riordan, T. R. Spalding, Dalton
20 Trans. (2003) 4557-64.

Triazacycloalkane

Die Substituenten am Stickstoffatom können durch Alkylierung oder Arylierung aus dem Trisammoniumbromid des Stammkörpers
25 dargestellt werden. Anschließend erfolgt eine Umsetzung mit Metallprecursoren. Siehe beispielsweise: R. Zhou, C. Wang, Y. Hu, T. C. Flood, Organometallics 16 (1997) 434; L. Wang, C. Wang, R. Bau, T. C. Flood, Organometallics 15 (1996) 491; L. Wang, J. R. Sowa Jr., C. Wang, R. S. Lu, P.G. Gasman, T. C. Flood, Orga-
30 nometallics 15 (1996) 4240; S. M. Yang, M. C. W. Chan, K. K. Cheung, C. M. Che, S. M. Peng, Organometallics 16 (1997) 2819; S. M. Yang, W. C. Cheng, S. M. Peng, K. K. Cheung, C. M. Che, Dalton Trans (1995) 2955; A. L. Gott, P. C. McGowan, T. J. Podesta, C. W. Tate, Inorg. Chim. Acta 357 (2004) 689-98.

35

Tripod-Liganden

Auch die Verbindungsklasse der Tripodliganden zeichnet sich durch große Vielfalt aus. Einige Synthesewege bezüglich erfindungsgemäß einzusetzender Verbindungen wurden beschrieben durch:

5

Liganden auf Carbenbasis, insbesondere mit Carbendonatoratom: H. Nakai, Y. Tang, P. Gantzel, K. Meyer, Chem. Comm. (2003) 24-5; X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Meyer, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 12237-45; U. Kernbach, M. Ramm, P. Luger, W. P. Fehlhammer, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 35 (1996) 310-2;

10

Liganden auf Stickstoffbasis, insbesondere mit N-Donoratom: T. Rüther, N. Braussaud, K. J. Cavell, Organometallics 20 (2001) 1247-50; L. Peters, N. Burzlaff, Polyhedron 23 (2004) 245-51; V. V. Karambelkar, R. C. diTargiani, C. D. Incarvito, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, C. L. Stern, D. P. Goldberg, Polyhedron 23 (2004) 471-80; D. L. Reger, J. R. Gardiner, M. D. Smith, Polyhedron 23 (2004) 291-9; M. Scarpellini, J. C. Toledo Jr., A. Neves, J. Ellena, E. E. Castellano, D. W. Franco, Inorg. Chim Acta 357 (2004) 707-15;

15

20

Liganden auf Phosphorbasis, insbesondere mit P-Donoratom: H. A. Mayer, W. C. Kaska, Chem. Rev. 94 (1994) 1239; B. C. Janssen, A. Asam, G. Huttner, V. Sernau, L. Zsolnai, Chem. Ber. 127 (1994) 501; H. Heidel, J. Scherer, A. Asam, G. Huttner, O. Walter, L. Zsolnai, Chem. Ber. 128 (1995) 293; S. Beyreuther, J. Hunger, G. Huttner, S. Mann, L. Zsolnai, Chem. Ber. 129 (1996) 745; J. C. Thomas, J. C. Peters, Polyhedron 23 (2004) 489-97.

25

Liganden auf Schwefelbasis, insbesondere mit S-Donoratom: H. M. Alvarez, J. M. Tanski, D. Rabinovich, Polyhedron 23 (2004) 395-403.

30

Die Herstellung von erfindungsgemäß einsetzbaren Metallatriphosliganden wurde beschrieben durch: O. Kühl, S. Blaurock, J. Sieler E. Hey-Hawkins, Polyhedron 20 (2001) 2171-7; G. S.

35

Ferguson, P. T. Wolczanski, L. Parkanyi, M. C. Zonneville, *Organometallics* 7 (1988) 1967; S. M. Baxter, G. S. Ferguson, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4231.

5 Fullerene

Im Allgemeinen kann ähnlich wie beim Cyclopentadienyl-Liganden vorgegangen werden, ohne hierauf beschränkt zu sein. Hierzu kann die metallierte Spezies mit einem Metallprecursor umgesetzt werden. Siehe beispielsweise: L.A. Rivera-Rivera, G. Crespo-Roman, D. Acevedo-Acevedo, Y. Ocasio-Delgado, J. E. Cortes-Figueroa, *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 881-7.

Pincer-Liganden

- Zur Synthese von Pincer-Liganden, die in erfindungsgemäßem Metallkomplexen einsetzbar sind, siehe beispielsweise: A. M. Magill, D. S. McGuinness, K. J. Cavell, G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, A. H. White, B. W. Skelton, *J. Organomet. Chem.* 617-8 (2001) 546-60.
- 20 Pincer-Liganden auf Carbenbasis: Die Synthese des Ligandensystems kann durch Hochtemperatursynthese aus 2,6-Dibrompyridin und N-substituiertem Imidazol erfolgen: R. S. Simons, P. Custer, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Organometallics* 22 (2003) 1979-82; J. A. Loch, M. Albrecht, E. Peris, J. Mata, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* 21 (2002) 700; M. Poyatos, J. A. Mata, E. Falomir, R. H. Crabtree, E. Peris, *Organometallics* 22 (2003) 1110-4; A. A. D. Tulloch, A. A. Danopoulos, S. Winston, S. Kleinhenz, G. Eastham, *Dalton Trans* (2000) 4499; A. A. Danopoulos, A. A. D. Tulloch, S. Winston, G. Eastham, M. B. Hursthouse, *Dalton Trans* (2003) 1009-15.

Pincer-Liganden auf Phosphorbasis, insbesondere mit einem P-Donoratom, können aus einem alpha,alpha'-Xylol- oder Lutidindihalogenid durch Salzmetathese mit einem sekundären Phosphanid dargestellt werden, beispielsweise gemäß W. V. Dahlhoff, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc (A)* (1971) 2184; L. Barloy, S. Y. Ku, J.

- A. Osborn, A. DeCian, J. Fisher, Polyhedron 16 (1997) 291; B. D. Steffey, A. Miedamer, M. L. Maciejewski-Farmer, P. R. Bernatis, A. M. Herring, V. S. Allured, V. Caperos, D. L. DuBois, Organometallics 13 (!994) 4844; C. Hahn, A. Vitagliano, F. Giordano, R. Taube, Organometallics 17 (1998) 2060; G. Vasapollo, C. F. Nobile, A. Sacco, J. Organomet. Chem. 296 (1985) 435-41; G. Jin, H. M. Lee, I. D. William, J. Organomet. Chem. 534 (1997) 173; G. Jin, H. M. Lee, H. P. Xin, I. D. William, Organometallics 15 (1996) 5453; T. Karlen, P. Dani, D. M. Grove, P. Steenwinkel, G. Van Koten, Organometallics 15 (1996) 5687;

Zweizählige Liganden

- Erfindungsgemäß einsetzbare Biscarbene mit Carben-Donoratomen können bereitgestellt werden gemäß M. Poyatos, M. Sanau, E. Peris, Inorg. Chem. 42 (2003) 2572-6. Die Synthese folgt den bereits oben beschriebenen Literaturzitaten.

Einzählige Liganden

- Die Synthese kann den bereits oben beschriebenen Literaturzitaten folgen. Derartige Liganden sind teilweise auch kommerziell verfügbar.

Matrixmaterialien

- In der vorliegenden Erfindung werden geeignete n-Dotanden für organische halbleitende Materialien wie Elektronentransportmaterialien beschrieben, wie sie üblicherweise in elektronischen Bauelementen, einschließlich optoelektronischen Bauelementen, wie beispielsweise OLEDs, Feldeffekttransistoren oder organischen Solarzellen, verwendet werden. Die halbleitenden Materialien sind vorzugsweise intrinsisch elektronenleitend.

- Das Matrixmaterial kann teilweise (> 10 oder > 25 Gew.-%) oder im Wesentlichen (> 50 Gew.-% oder > 75 Gew.-%) oder vollständig bestehen aus einem Metallphthalocyanin-Komplex, einem Buckminster-Fulleren, gegebenenfalls auch einem Porphyrin-Komplex,

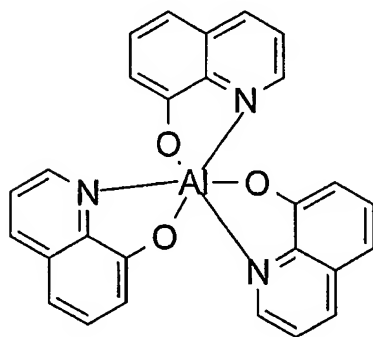
insbesondere Metallporphyrinkomplex, einer Oligothiophen-, Oligophenyl-, Oligophenylenvinyl- oder Oligofluoren-Verbindung, wobei das Oligomere vorzugsweise 2-500 oder mehr, vorzugsweise 2-100 oder 2-50 oder 2-10 monomere Einheiten umfasst. Gegebenenfalls kann das Oligomer auch > 4, > 6 oder > 10 oder mehr monomere Einheiten umfassen, insbesondere auch für die oben angegebenen Bereiche, also beispielsweise 4 oder 6-10 monomere Einheiten, 6 oder 10-100 monomere Einheiten oder 10-500 monomere Einheiten. Die Monomere bzw. Oligomere können substituiert oder unsubstituiert sein, wobei auch Block- oder Mischpolymerisate aus den genannten Oligomeren vorliegen können. Die Matrix kann auch eine Mischung von Oligomeren mit verschiedenen Kettenlängen sein, wie es für gewöhnliche Polymerschichten der Fall ist.

Das Matrixmaterial kann auch eine Verbindung mit einer Triarylamin-Einheit oder eine Spiro-Bifluoren-Verbindung sein. Die genannten Matrixmaterialien können auch in Kombination miteinander vorliegen, gegebenenfalls auch in Kombination mit anderen Matrixmaterialien. Die Matrixmaterialien können elektronenschiebende Substituenten wie Alkyl- oder Alkoxy-Reste aufweisen, die eine verminderte Ionisierungsenergie aufweisen oder die Ionisierungsenergie des Matrixmaterials vermindern.

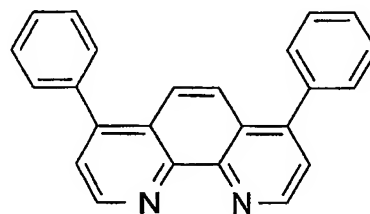
Die als Matrixmaterial eingesetzten Metallphthalocyaninkomplexe oder Porphyrinkomplexe können ein Hauptgruppenmetallatom oder Nebengruppenmetallatom aufweisen. Das Metallatom Me kann jeweils 4-, 5- oder 6-fach koordiniert sein, beispielsweise in Form von Oxo- ($\text{Me}=\text{O}$), Dioxo- ($\text{O}=\text{Me}=\text{O}$), Imin-, Diimin-, Hydroxo-, Dihydroxo-, Amino- oder Diaminokomplexen, ohne hierauf beschränkt zu sein. Der Phthalocyaninkomplex oder Porphyrinkomplex kann jeweils teilweise hydriert sein, wobei jedoch vorzugsweise das mesomere Ringsystem nicht gestört wird. Die Phthalocyaninkomplexe können als Zentralatom beispielsweise Magnesium, Zink, Eisen, Nickel, Kobalt, Magnesium, Kupfer oder Vanadyl (= VO) enthalten. Die gleichen oder andere Metallatome

bzw. Oxometallatome können im Falle von Porphyrinkomplexen vorliegen.

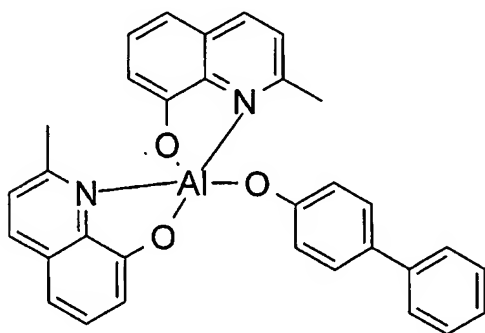
- Als n-dotierbare Matrixmaterialien können auch eingesetzt werden
- 5 Quinolinatokomplexe, beispielsweise des Aluminiums oder anderer Hauptgruppenmetalle, wobei die der Quinolinatoligand auch substituiert sein kann. Insbesondere kann das Matrixmaterial Tris(8-hydroxy-quinolinato)-aluminium sein. Auch andere Aluminiumkomplexe mit O und/oder N Donoratomen können gegebenenfalls
- 10 eingesetzt werden.



tris (8-hdroxy-quinolinato)-aluminium



BPhen= bathophenanthroline
(4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline)
C₂₄H₁₆N₂



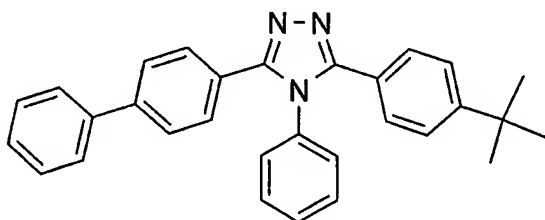
- 15 Bis-(2-methyl-8-quinolinolato)-4-(phenyl-phenolato)-aluminium-(III)

Die Quinolinatokomplexe können beispielsweise einen, zwei oder drei Quinolinatoliganden enthalten, wobei die anderen Liganden vorzugsweise mit O und/oder N-Donoratomen an das Zentralatom

komplexieren, wie beispielsweise obenstehender Al-Komplex.

Als Matrixmaterial können auch Phenanthroline eingesetzt werden, die substituiert oder unsubstituiert sein können, insbesondere Aryl-substituiert, beispielsweise Phenyl- oder Naphthyl-substituiert. Insbesondere kann Bphen als Matrixmaterial eingesetzt werden.

Als Matrixmaterial können auch Heteroaromaten wie insbesondere Triazole eingesetzt werden, gegebenenfalls auch Pyrrole, Imidazole, Triazole, Pyridine, Pyrimidine, Pyridazine und dergleichen. Die Heteroaromaten sind vorzugsweise substituiert, insbesondere Aryl-substituiert, beispielsweise Phenyl- oder Naphthyl-substituiert. Insbesondere kann untenstehendes Triazol als Matrixmaterial eingesetzt werden.



3-(4-Biphenyl)-4-phenyl-5-tert-butylphenyl-1,2,4-triazole

C₃₀H₂₇N₃

Vorzugsweise besteht das verwendete Matrixmaterial vollständig aus einem Metallphthalocyanin-Komplex, insbesondere ZnPc, einem Porphyrin-Komplex, oder einem Buckminster-Fulleren, insbesondere Fulleren C₆₀.

Es versteht sich, dass die genannten Matrixmaterialien auch untereinander oder mit anderen Materialien gemischt im Rahmen der Erfindung einsetzbar sind. Es versteht sich, dass auch geeignete andere organische Matrixmaterialien verwendet werden können,

die halbleitende Eigenschaften aufweisen.

Dotierungskonzentration

Die Erfindung betrifft ferner ein organisches halbleitendes Material enthaltend einen erfindungsgemäßen Metallkomplex als n-Dotanden. Vorzugsweise liegt der Dotand in einer Dotierungskonzentration von $\leq 1:1$ zu dem Matrixmolekül bzw. der monomeren Einheit eines polymeren Matrixmoleküls vor, vorzugsweise in einer Dotierungskonzentration von 1:2 oder kleiner, besonders bevorzugt von 1:5 oder kleiner oder 1:10 oder kleiner. Die Dotierungskonzentration kann in dem Bereich von 1:1 bis 1:100.000 oder kleiner, insbesondere in dem Bereich von 1:5 bis 10.000 oder 1:10 bis 1.000 liegen, beispielsweise in dem Bereich von 1:10 bis 1:100 oder 1:25 bis 1:50, ohne hierauf beschränkt zu sein.

Durchführung der Dotierung

Die Dotierung des jeweiligen Matrixmaterials mit den erfindungsgemäß zu verwendenden n-Dotanden kann durch eines oder eine Kombination der folgenden Verfahren hergestellt wird:

- a) Mischverdampfung im Vakuum mit einer Quelle für das Matrixmaterial und einer für den Dotanden.
- b) Sequentielles Deponieren des Matrixmaterials und des n-Dotanden auf einem Substrat mit anschliessender Eindiffusion des Dotanden, insbesondere durch thermische Behandlung
- c) Dotierung einer Matrixschicht durch eine Lösung von n-Dotanden mit anschliessendem Verdampfen des Lösungsmittels, insbesondere durch thermische Behandlung
- d) Oberflächendotierung einer Matrixmaterialschicht durch eine oberflächlich aufgebrachte Schicht von Dotanden
- e) Herstellung einer Lösung von Matrixmolekülen und Dotanden und anschließende Herstellung einer Schicht aus dieser Lösung mittels konventioneller Methoden wie beispielsweise Verdampfen des Lösungsmittels oder Aufschleudern

Die Dotierung kann gegebenenfalls auch derart erfolgen, dass der Dotand aus einer Precursor-Verbindung heraus verdampft wird, die beim Erhitzen und/oder Bestrahlung den Dotanden freisetzt. Als Precursor-Verbindung kann beispielsweise jeweils eine Carbonylverbindung, Distickstoffverbindung oder dergleichen eingesetzt werden, die bei der Freisetzung des Dotanden CO, Stickstoff oder dergleichen abspalten, wobei auch andere geeignete Precursor einsetzbar sind, wie beispielsweise Salze, z.B. Halogenide, oder dergleichen. Die Bestrahlung kann mittels elektromagnetischer Strahlung, insbesondere sichtbarem Licht, UV-Licht oder IR-Licht erfolgen, beispielsweise jeweils Laserlicht, oder auch durch andere Strahlungsarten. Durch die Bestrahlung kann im wesentlichen die zur Verdampfung notwendige Wärme bereitgestellt werden, es kann auch gezielt in bestimmte Banden der zu verdampfenden Verbindungen bzw. Precursor oder Verbindungskomplexe wie Charge-Transfer-Komplexe eingestrahlt werden, um beispielsweise durch Überführung in angeregte Zustände die Verdampfung der Verbindungen durch Dissoziation der Komplexe zu erleichtern. Der Komplex kann aber insbesondere auch ausreichend stabil sein, um unter den gegebenen Bedingungen undissoziiert zu verdampfen oder auf das Substrat aufgebracht zu werden. Es versteht sich, dass auch andere geeignete Verfahren zur Durchführung der Dotierung eingesetzt werden können.

Auf diese Weise können somit erfindungsgemäß n-dotierte Schichten von organischen Halbleitern hergestellt werden, die vielfältig einsetzbar sind.

30

Halbleitende Schicht

Mittels der erfindungsgemäß verwendeten Metallkomplexe können halbleitende Schichten erzeugt werden, die gegebenenfalls aber auch linienförmig ausgebildet sind, wie z.B. als Leitfähigkeitspfade, Kontakte oder dergleichen. Die Metallkomplexe können hierbei als n-Dotanden zusammen mit einer anderen Verbin-

35

5 dung, die als Matrixmaterial fungieren kann, eingesetzt werden, wobei das Dotierungsverhältnis 1 : 1 oder kleiner sein kann. Der erfindungsgemäß verwendete Metallkomplexe kann zu der jeweils anderen Verbindung bzw. Komponente aber auch in höheren Anteilen vorliegen, so dass das Verhältnis Metallkomplex : Verbindung im Verhältnis $> 1 : 1$ liegen kann, beispielsweise im Verhältnis $\geq 2 : 1$, $\geq 5 : 1$, $\geq 10 : 1$ oder $\geq 20 : 1$ oder höher. Die jeweils andere Komponente kann eine solche sein, wie sie als Matrixmaterial im Falle der Herstellung dotierter Schichten eingesetzt werden kann, ohne hierauf beschränkt zu sein. 10 Gegebenenfalls kann der erfindungsgemäß verwendete Metallkomplex auch im wesentlichen in reiner Form vorliegen, beispielsweise als reine Schicht.

15 Der einen erfindungsgemäßen Metallkomplex enthaltende oder im wesentlichen oder vollständig aus diesem bestehende Bereich kann insbesondere mit einem organischen halbleitenden Material und/oder einem anorganischen halbleitenden Material elektrisch stromleitend kontaktiert sein, beispielsweise auf einem derartigen Substrat angeordnet sein.

20 Vorzugsweise werden die genannten Metallkomplexe erfindungsgemäß als n-Dotanden eingesetzt, z.B. in einem Verhältnis $\leq 1 : 1$ oder $\leq 1 : 2$, oder wie weiter oben näher ausgeführt. Mittels der erfindungsgemäß als n-Dotanden eingesetzten Metallkomplexen 25 können beispielsweise bei der Verwendung von Fulleren C_{60} als Matrix halbleitende Schichten mit Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur in dem Bereich von 10^{-5} S/cm oder höher erzielt werden, beispielsweise von 10^{-3} S/cm oder höher, beispielsweise von 10^{-1} S/cm. Bei der Verwendung von Phthalocyanin-Zink als Matrix wurde eine Leitfähigkeit von höher 10^{-8} S/cm erzielt, beispielsweise 10^{-6} S/cm. Bisher war es nicht möglich, diese Matrix mit organischen Donoren zu dotieren, da das Reduktionspotential der Matrix zu gering ist. Die Leitfähigkeit von undotiertem Phthalocyanin Zink beträgt hingegen maximal 10^{-10} S/cm. 30

35 Es versteht sich, dass die Schicht oder das Gebilde mit erfin-

dungsgemäßen Metallkomplex jeweils einen oder mehrere verschiedene derartige Komplexe enthalten kann.

Elektronisches Bauelement

- 5 Unter Verwendung der erfindungsgemäßen organischen Verbindungen zur Herstellung n-dotierter organischer halbleitender Materialien, die insbesondere in Form von Schichten oder elektrischen Leitungspfaden angeordnet sein können, können eine Vielzahl elektronischer Bauelemente oder diese enthaltende Einrichtungen
10 mit einer n-dotierten organischen Halbleiterschicht hergestellt sein, die somit von der Erfindung mit umfasst werden. Im Sinne der Erfindung werden von dem Begriff „elektronische Bauelemente“ auch optoelektronische Bauelemente mit umfasst. Durch die erfindungsgemäßen Verbindungen können die elektronischen Eigenschaften eines elektronisch funktionell wirksamen Bereichs des Bauelementes wie dessen elektrische Leitfähigkeit, lichtemittierende Eigenschaften oder dergleichen vorteilhaft verändert werden. So kann durch die erfindungsgemäßen Metallkomplexe als n-Dotanden die Leitfähigkeit der dotierten Schichten und/oder
15 die Verbesserung der Ladungsträgerinjektion von Kontakten in die dotierte Schicht verbessert werden.

Die Erfindung umfasst insbesondere organische lichtemittierende Dioden (OLED), organische Solarzellen, organische Dioden, insbesondere solche mit hohem Gleichrichtungsverhältnis wie 10^3 - 10^7 , vorzugsweise 10^4 - 10^7 oder 10^5 - 10^7 , und organischen Feldefekttransistoren, die mittels der neutralen Metallkomplexe nach der Erfindung hergestellt sind.

- 30 In dem elektronischen Bauelement kann eine erfindungsgemäß n-dotierte Schicht auf Basis eines organischen Matrixmaterials beispielsweise in folgenden Schichtstrukturen vorliegen, wobei vorzugsweise die Basismaterialien oder Matrixmaterialien der einzelnen Schichten jeweils organisch sind:

35

M-i-n: Metall-Isolator-n-dotierter Halbleiter, wobei die

Schicht M den Metallgrundkontakt bildet und beispielsweise ITO, Au, Ag, Al usw. sein kann. Der Deckkontakt bildet mit der n-dotierten Schicht einen ohmschen Kontakt und kann beispielsweise aus Al bestehen. Die Schicht „i“ steht für eine undotierte Schicht.

n-i-M: es gelten die Ausführungen zur M-i-n Struktur, im Unterschied hierzu ist jedoch der ohmsche Kontakt auf dem Substrat vorgesehen.

10

p-i-n: p-dotierter Halbleiter-Isolator-n-dotierter Halbleiter, n-i-p: n-dotierter Halbleiter-Isolator-p-dotierter Halbleiter, „i“ ist wiederum eine undotierte Schicht, „p“ ist eine p-dotierte Schicht. Die Kontaktmaterialien sind hier löcherinjizierend, wobei p-seitig beispielsweise eine Schicht oder ein Kontakt aus ITO oder Au vorgesehen sein kann, oder elektroneninjizierend, wobei n-seitig eine Schicht oder ein Kontakt aus ITO, Al oder Ag vorgesehen sein kann.

20 In obigen Strukturen kann im Bedarfsfall auch die i-Schicht ausgelassen werden, wodurch Schichtenabfolgen mit p-n oder n-p-Übergängen erhalten werden können.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Dotanden ist jedoch auf die oben genannten Ausführungsbeispiele nicht beschränkt, insbesondere können die Schichtstrukturen durch Einführung zusätzlicher geeigneter Schichten ergänzt bzw. modifiziert werden. Insbesondere können jeweils OLEDs mit derartigen Schichtabfolgen, insbesondere mit pin- oder mit einer dazu inversen Struktur, mit erfindungsgemäßen n-Dotanden aufgebaut werden.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen n-Dotanden können insbesondere organische Dioden vom Typ Metall-Isolator-n-dotierte Halbleiter (min) oder auch gegebenenfalls vom pin-Typ hergestellt werden, beispielsweise auf der Basis von Phthalocyanin-Zink. Diese Dioden zeigen ein Rektifizierungsverhältnis von 10^5 und höher.

Ferner können unter Verwendung der erfindungsgemäßen Dotanden elektronische Bauelemente mit p-n-Übergängen erzeugt werden, wobei für die p- und die n-dotierte Seite jeweils dasselbe Halbleitermaterial verwendet wird (Homo-p-n-Übergang) und wobei
5 für das n-dotierte Halbleitermaterial ein erfindungsgemäßer Metallkomplex eingesetzt wird. Derartige Bauteile sind von der Erfindung somit mit umfasst.

Die Metallkomplexe können erfindungsgemäß in den elektronischen Bauelementen aber auch in Schichten, Leitfähigkeitspfaden, Punktkontakten oder dergleichen eingesetzt werden, wenn diese gegenüber einer anderen Komponente überwiegen, beispielsweise als Injektionsschicht in reiner oder im wesentlichen reiner Form.

15

Anwendungsbeispiele

Es wird ein erfindungsgemäßer elektronenreicher neutraler Metallkomplex bereitgestellt, wobei der Metallkomplex jeweils beispielsweise sein kann:

20 M-bis-(terpyridin) mit M gleich Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, oder W; M_2hpp_4 mit M gleich Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, oder W; $M_2(AlkylCOO)_4$ mit M gleich Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, oder W und mit jeweils Alkyl, untereinander gleich oder verschieden, mit C1 bis C10; $M_2(Guanidinat)_4$ mit M gleich Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, oder W; $M_2(Formamidinat)_4$ mit M
25 gleich Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, oder W; $M_2(Carboxylat)_4$ mit M gleich Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, oder W; $M_2(Halogenid)_4$ mit M gleich Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, oder W; Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-M mit M gleich Cr, Mn, Fe, Co,
30 Ni, Cu, Zn, Mo, oder W; Benzol-M-(η^5 -cyclopentadienyl) mit M gleich Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, oder W; Fe(Ligand)₂, wobei der Ligand eine der Verbindungen 20 bis 37 mit E = -C- oder -Ge- oder -Si- sein kann, wobei zumindest ein R, einige oder sämtliche R vorzugsweise jeweils Wasserstoff oder Methyl
35 oder Ethyl ist. Anstelle von Fe kann das Zentralatom insbesondere auch jeweils Cr, Mn, Co, Ni, Cu oder Zn oder Mo oder W

sein. Ferner können insbesondere die Verbindungen 21, 22, 23, 24 eingesetzt werden, wobei R Wasserstoff oder Methyl ist. E kann hierbei insbesondere -C- oder -Ge- sein, wodurch die entsprechenden Biscarbenliganden oder Bisgermylenliganden vorliegen. Es versteht sich, dass gegebenenfalls eines oder mehrere der Wasserstoffatome der Liganden durch andere Reste einschließlich Alkylresten ersetzt sein können.

Es kann auch beispielsweise ein Metallkomplex gemäß einer der Verbindungen 11 bis 14, 16 bereitgestellt werden, wobei R und R' jeweils Methyl und E jeweils S ist. Das Zentralatom ist Fe. Alternativ ist das Zentralatom jeweils Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn oder Mo oder W.

Der vorgelegte Metallkomplex wird gleichzeitig mit dem Matrixmaterial verdampft. Gemäß dem Ausführungsbeispiel ist das Matrixmaterial jeweils Phthalocyanin-Zink oder Fulleren C₆₀. Der n-Dotand und Matrixmaterial können derart verdampft werden, dass die auf einem Substrat in einer Vakuumverdampfungsanlage niedergeschlagene Schicht ein Dotierungsverhältnis von n-Dotand zu Matrixmaterial von 1:10 aufweist.

Die jeweils mit dem erfindungsgemäßen n-Dotanden dotierte Schicht des organischen Halbleitermaterials ist auf einer ITO-Schicht (Indiumzinnoxid) aufgebracht, welche auf einem Glassubstrat angeordnet ist. Nach Aufbringung der erfindungsgemäßen n-dotierten organischen Halbleiterschicht wird eine Metallkathode aufgebracht, beispielsweise durch Aufdampfung eines geeigneten Metalls, um eine organische Leuchtdiode herzustellen. Es versteht sich, dass die organische Leuchtdiode auch einen sogenannten invertierten Schichtaufbau haben kann, wobei die Schichtenabfolge ist: Glassubstrat - Metallkathode - n-dotierte organische Schicht - transparente leitende Deckschicht (beispielsweise ITO). Es versteht sich, dass je nach Anwendungsfall zwischen den einzelnen genannten Schichten weitere Schichten vorgesehen sein können.

Beispiel 1:

Der neutrale Kobalt-Komplex Kobalt-bis(phenylen-1-yl-2,6 dipyridyl) (Ligand: Verbindung 29) wurde durch konventionelle Verfahren hergestellt.

Der neutrale Komplex wurde unter Schutzgas in Ampullen verschweißt. Unter Sauerstoffausschluß wurde dann mit diesem Material eine Verdampferquelle befüllt. Dotierte Schichten mit einem Dotierungsverhältnis Dotand : Matrixmaterial von 1 : 10 wurden durch Mischverdampfung von Matrix und Dotand mit ZnPc als Matrixmaterial hergestellt. In Dünnschicht-Feldeffekttransistoren mit einer solcherart dotierten ZnPc-Schicht wurde eine Erhöhung des Source-Drain-Stromes für positive Gate-Spannung gefunden. Dies belegt die Anwesenheit von Elektronen als Majoritätsladungsträger in der ZnPc-Schicht. Dadurch wurde gezeigt, dass es sich tatsächlich um ein n-dotiertes Halbleitermaterial handelt.

Entsprechendes kann für den Ruthenium-Komplex Ru-bis-(pyridin-2,6-di-(1H2H-N-imidazolyl-)) (Ligand: Verbindung 23 mit E = -C) gelten.

Beispiel 2:

Eine Schicht aus Zink-Phthalocyanin (ZnPc) wurde mit dem Metallkomplex $[\text{Cr}_2(\text{hpp})_4]$ dotiert. Die dotierte Schicht wurde durch Mischverdampfung der ZnPc-Matrix und des Dotanden $\text{Cr}_2(\text{hpp})_4$ im Hochvakuum hergestellt. Die Konzentration des Dotanden in der Matrix betrug 1.9 mol%. Die Sublimationstemperatur des Dotanden betrug 160°C. Die dotierte Schicht zeigte eine hohe Leitfähigkeit von $4 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$. Durch Ausheizen der Schicht bei 70°C ließ sich die Leitfähigkeit auf $6 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ steigern. Die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit betrug 0.27 eV.

35

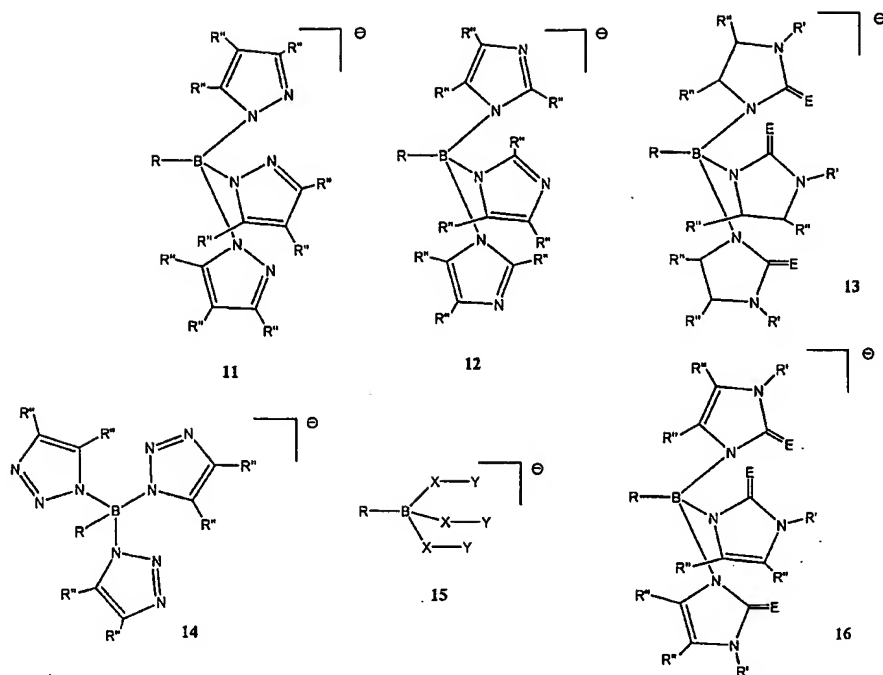
Beispiel 3:

Eine Schicht aus Fulleren C60 wurde mit dem Metallkomplex Cobaltocen dotiert. Zunächst wurde eine reine Schicht des Fulleren durch Sublimation im Hochvakuum hergestellt. Diese Schicht wies eine niedrige Leitfähigkeit von $1 \cdot 10^{-7}$ S/cm auf. Die dotierte Schicht wurde dann in einen Behälter gebracht, in dem sich ein mit Cobaltocene gefüllter Verdampfer befand. Der Behälter wurde mit Stickstoff gefüllt. Das Cobaltocene wurde in diesem Behälter thermisch sublimiert. Das auf der Oberfläche der Fulleren-Schicht abgeschiedene Cobaltocene führte dort zur Ausbildung einer dünnen hochdotierten Schicht. Der in der Schicht gemessene Querstrom erhöhte sich dabei um 3 Größenordnungen. Die Leitfähigkeit der hochdotierten Schicht betrug daher mindestens $1 \cdot 10^{-4}$ S/cm. Die derart dotierte Fullerene-schicht wurde nachfolgend zurück in die Vakuumkammer transferiert. Dort wurden weiterhin hohe Leitfähigkeiten von mindestens $2 \cdot 10^{-5}$ S/cm gemessen. Dadurch wurde nachgewiesen, dass die beobachtete Leitfähigkeitserhöhung tatsächlich auf die Dotierung des Fulleren zurückgeht, da möglicherweise gebildete Schichten von reinem, neutralen Cobaltocen aufgrund ihres Dampfdruckes im Hochvakuum nicht stabil sind.

Patentansprüche

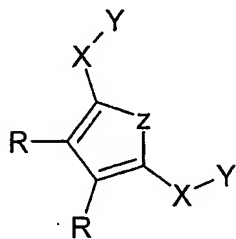
1. Verwendung eines Metallkomplexes als Dotand zur Dotierung
5 eines organischen halbleitenden Matrixmaterials zur Veränderung der elektrischen Eigenschaften desselben, wobei der Metallkomplex bezüglich des Matrixmaterials einen n-Dotanden darstellt, oder Verwendung eines Metallkomplexes zur Herstellung eines elektronischen Bauelementes mit einem
10 dem Metallkomplex enthaltenden, elektronisch funktionell wirksamen Bereich, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallkomplex ein neutraler elektronenreicher Metallkomplex ist.
- 15 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Zentralatom ein neutrales oder geladenes Übergangsmetallatom ist.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Zentralatom
20 des Komplexes eine formale Valenzelektronenzahl von 16 oder mehr aufweist und/oder dass der Komplex mehrkernig ist und zumindest eine Metall-Metall-Bindung zwischen zwei Metallzentralatomen des Komplexes aufweist.
- 25 4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein an das Zentralatom bindendes Donoratom des Liganden verschieden von einem aromatischen Stickstoffatom als Bestandteil eines 6-gliedrigen Ringes ist.
- 30 5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein, mehrere oder sämtliche an das Zentralatom bindende Donoratome ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus B, Al, Ga, In, C, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te.
- 35

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Ligand mit dem Zentralatom einen Pi-Komplex bildet.
- 5
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallkomplex ein mehrkerniger Metallkomplex ist, bei dem zumindest ein, mehrere oder sämtliche Liganden jeweils an zumindest zwei
- 10 Metallzentralatome koordinieren.
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest einer oder sämtliche der Liganden des Komplexes ausgewählt sind aus der
- 15 Gruppe Halogenide, Carboxylate, Formamidinate, Pyrimido-Pyrimidine, hpp und Guanidinate.
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Ligand der
- 20 Verbindungsklasse der Borate, Carborane, Triazacycloalkane, Triazacycloalkene, Pyrrole, Thiophene, Pyrazole, Imidazole, Thiazole, Oxazole oder Fullerene zugehört.
10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Borat-Ligand eine der
- 25 folgenden Verbindungen 11, 12, 13, 14, 16 ist, wobei R, R' und R'' unabhängig voneinander ein beliebiger Substituent einschließlich Wasserstoff ist und jeweils R, R' und R'' gleich oder verschieden sein können, und E ist ein zumindest
- 30 zweibindiges Atom oder Atomgruppe:

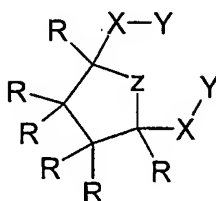


11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t , dass mindestens ein an das zu-
mindest eine Metallzentralatom bindende Donoratom ein Car-
banionkohlenstoffatom oder bezogen auf den Liganden ein
formal divalentes Atom ausgewählt aus der Gruppe C (Car-
ben), Si (Silylen), Ge (Germylen), Sn, Pb ist.
12. Verwendung nach Anspruch 11, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t , dass der Ligand zumindest ein oder zwei
an das zumindest ein Metallzentralatom bindende Donoratom
als Carbanionkohlenstoffatom oder bezogen auf den Liganden
ein formal divalentes Atom ausgewählt aus der Gruppe C
(Carben), Si (Silylen), Ge (Germylen) aufweist, die
jeweils Bestandteil eines aromatischen oder nicht
aromatischen Ringes sind und dass der das Donoratom
aufweisende Ring ein weiteres Heteroatom aufweist, das N,
P, As, S, Se oder Te ist.
13. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t , dass mindestens ein Ligand eine

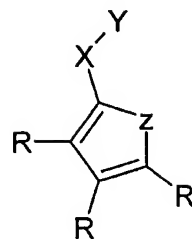
Verbindung der Formel 27, 27a, 28, 28a, 45, 45a, 46 oder 46a ist



27a

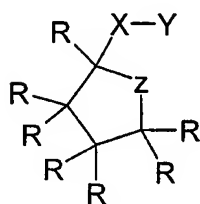


28a



45a

5



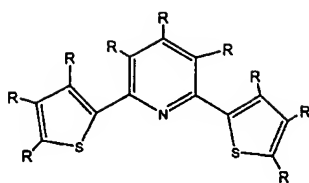
46a

wobei R jeweils unabhängig voneinander ein beliebiger Substituent, einschließlich Wasserstoff, ist; X ist ein donorfähiges Hetero- oder Kohlenstoffatom, X ist ein zumindest zweibindiges Atom oder Atomgruppe, wobei ein oder zwei X gegebenenfalls auch fehlen können, und Z und Y ist jeweils ein donorfähiges Kohlenstoff- oder Heteroatom, wobei Z und Y sowie zwei Atome Y untereinander jeweils gleich oder verschieden voneinander sein können.

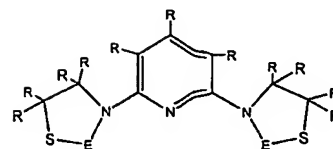
14. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Ligand eine der folgenden Verbindungen 20-26, 29-37 ist, wobei R,

20

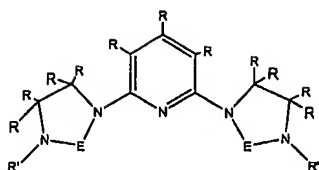
73



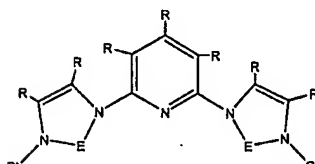
20



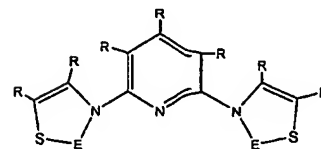
21



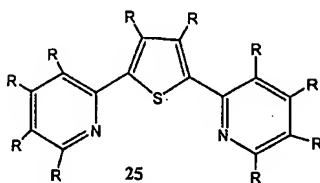
22



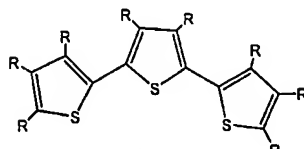
23



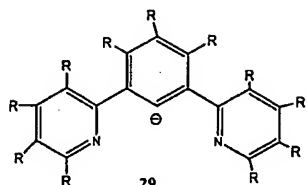
24



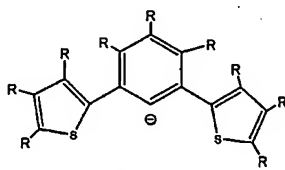
25



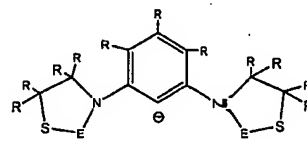
26



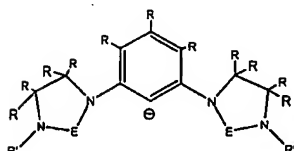
29



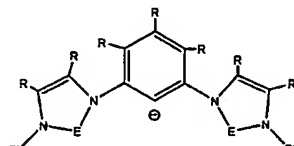
30



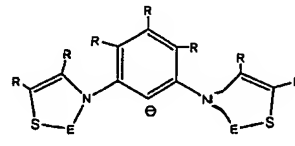
31



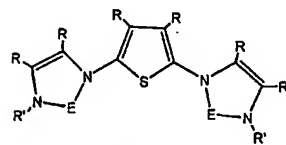
32



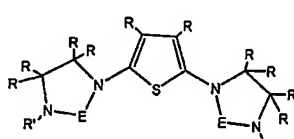
33



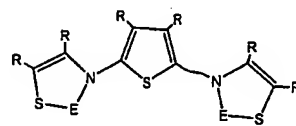
34



35



36



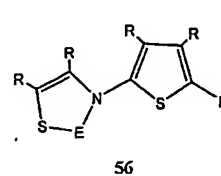
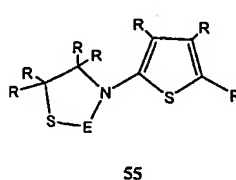
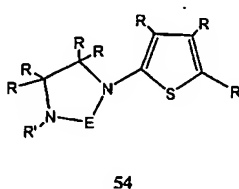
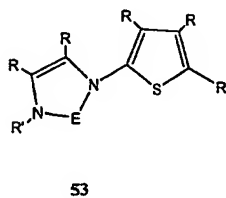
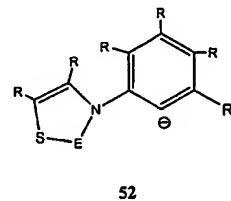
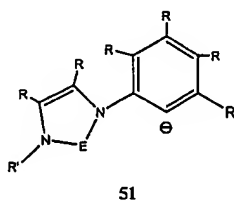
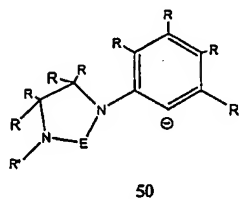
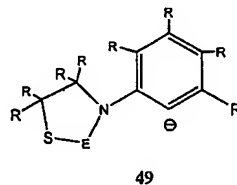
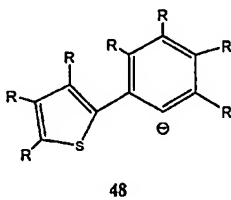
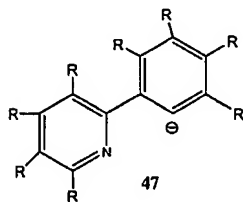
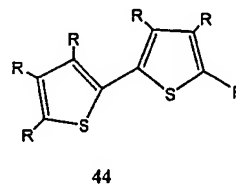
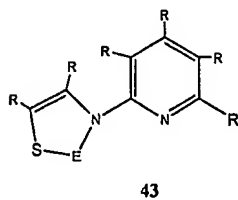
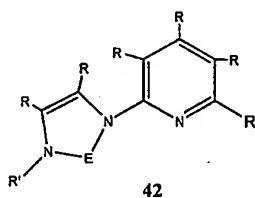
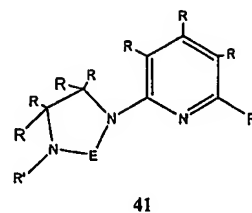
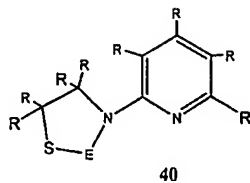
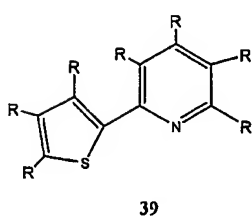
37

5

jeweils unabhängig voneinander ein beliebiger Substituent, einschließlich Wasserstoff, ist, E ist ein Atom ausgewählt aus der Gruppe C, Si, Ge, Sn, Pb, und jeweils unabhängig voneinander kann P, As oder Sb anstelle von N vorliegen und Se oder Te können jeweils unabhängig voneinander an-

stelle von S vorliegen.

15. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Ligand eine
5 der folgenden Verbindungen 39-44, 47-56 ist

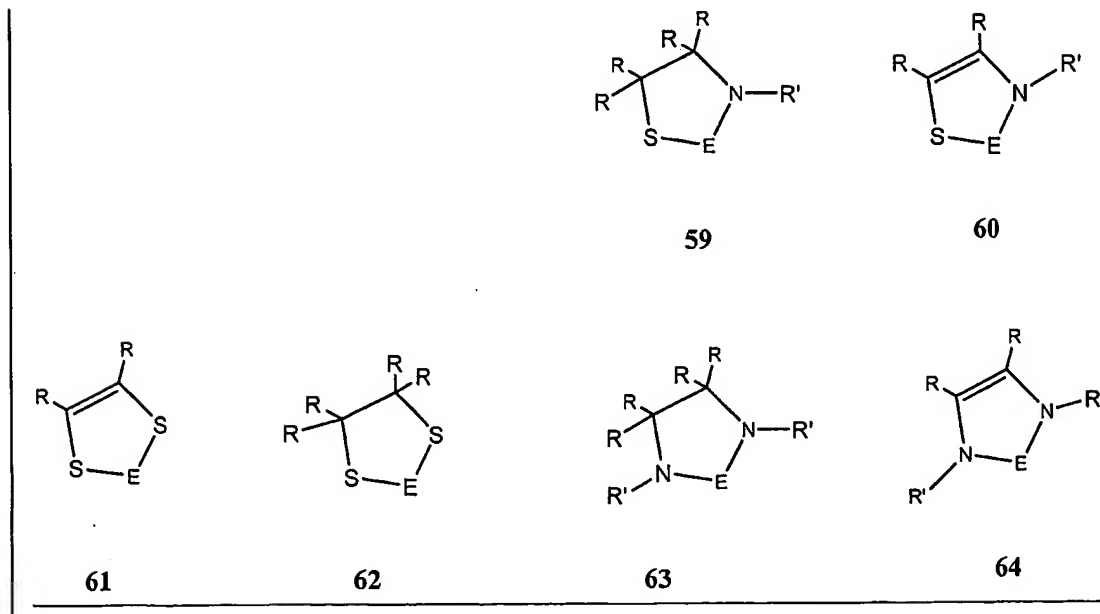


wobei R jeweils unabhängig voneinander ein beliebiger Substituent, einschließlich Wasserstoff, ist und R und R'

gleich oder verschieden sein können, E ist ein Atom ausgewählt aus der Gruppe C, Si, Ge, Sn, Pb und X ist ein donorfähiges Hetero- oder Kohlenstoffatom, und jeweils unabhängig voneinander kann P, As oder Sb anstelle von N vorliegen und Se oder Te können jeweils unabhängig voneinander anstelle von S vorliegen.

16. Verwendung nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass E ausgewählt ist aus der Gruppe C (Carben), Si (Silylen), Ge (Germylen).
17. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Ligand eine der folgenden Verbindungen 59-64 ist

15

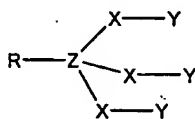


20

wobei R jeweils unabhängig voneinander ein beliebiger Substituent, einschließlich Wasserstoff, ist, E ist ein Atom ausgewählt aus der Gruppe C, Si, Ge, Sn, Pb und X ist ein donorfähiges Hetero- oder Kohlenstoffatom und jeweils unabhängig voneinander kann jeweils P, As oder Sb anstelle

von N vorliegen und Se oder Te können jeweils unabhängig voneinander anstelle von S vorliegen.

18. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 17, d a d u r c h
 5 g e k e n n z e i c h n e t , dass mindestens ein Ligand eine der obigen Verbindungen 19, 38, 57 oder 58 ist, wobei R jeweils unabhängig voneinander ein beliebiger Substituent, einschließlich Wasserstoff, ist, X ist ein donorfähiges Hetero- oder Kohlenstoffatom und jeweils unabhängig von-
 10 einander kann jeweils P, As oder Sb anstelle von N verwendet werden.
19. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 18, d a d u r c h
 15 g e k e n n z e i c h n e t , dass mindestens ein, mehrere oder sämtliche der ein Donoratom tragenden Ringe mindestens einen oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Alkylsubstituenten mit C2-20 aufweisen.
20. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 19, d a -
 20 d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass mindestens ein Ligand ein Tripodligand der allgemeinen Struktur ist:



18

25

- wobei R ein beliebiger Substituent, einschließlich H, ist, wobei R mit der Struktursequenz -X-Y identisch sein kann, X stellt ein zumindest zweibindiges Atom oder eine Atomgruppe mit oder ohne Heteroatomen dar, wobei X jeweils
 30 gleich oder verschieden sein kann, Y ist ein donorfähiges Hetero- oder Kohlenstoffatom, wobei Y gleich oder verschieden sein und Teil eines Ringes sein kann und wobei Z als Zentralatom des Tripodliganden jedes Atom, einschließ-

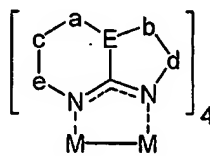
lich Metallatom, ist.

21. Verwendung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass Y ein Atom aus der Gruppe C, N, P, S, Se, Ge, Sn ist.
22. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Komplex ist: M_2hpp_4 mit M gleich Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, oder W; $M_2(AlkylCOO)_4$ mit M gleich Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, oder W und mit jeweils Alkyl, untereinander gleich oder verschieden, mit C1 bis C10; $M_2(Guanidinat)_4$ mit M gleich Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, oder W; $M_2(Formamidinat)_4$ mit M gleich Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, oder W; $M_2(Carboxylat)_4$ mit M gleich Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, oder W; $M_2(Halogenid)_4$ mit M gleich Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, oder W; $Bis(\eta^5-cyclopentadienyl)M$ mit M gleich Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, oder W; $Benzol-M-(\eta^5-cyclopentadienyl)$ mit M gleich Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, oder W; wobei gegebenenfalls eines oder mehrere der Wasserstoffatome der Liganden durch andere Reste einschließlich Alkylresten ersetzt sein können.
23. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallkomplex ein Ionisationspotential in der Gasphase von kleiner als 6 eV aufweist oder dass der Metallkomplex ein Oxidationspotential $E(1/2)_{ox}$ gegenüber Ferrocen/Ferrocenium (Fe/Fe^+) von $\leq -0,09$ V aufweist.
24. Halbleitendes Material hergestellt unter Verwendung eines Metallkomplexes nach einem der Ansprüche 1 bis 23 in Form einer elektrisch kontaktierbaren Schicht oder einem auf einem Substrat angeordnetem elektrischen Leitungspfad.

25. Organisches halbleitendes Material enthaltend zumindest eine organische Matrixverbindung und einen n-Dotanden, dadurch gekennzeichnet, dass als n-Dotand ein oder mehrere neutrale Metallkomplexe nach einem der Ansprüche 1 bis 23 verwendet ist.
26. Organisches halbleitendes Material nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Dotierungsverhältnis von Dotand zu Matrixmolekül bzw. das Dotierungsverhältnis von Dotand zu monomeren Einheiten eines polymeren Matrixmoleküls zwischen 1:1 und 1:100.000 beträgt.
27. Verfahren zur Herstellung eines organischen halbleitenden Materials enthaltend ein organisches Matrixmolekül und einen n-Dotanden, dadurch gekennzeichnet, dass als n-Dotand zumindest eine oder mehrere neutrale Metallkomplexe nach einem der Ansprüche 1 bis 23 verwendet werden.
28. Elektronisches Bauelement mit einem elektronisch funktionell wirksamen Bereich, dadurch gekennzeichnet, dass der elektronisch wirksame Bereich unter Verwendung zumindest eines oder mehrerer der neutralen Metallkomplexe nach einem der Ansprüche 1 bis 23 hergestellt ist.
29. Elektronisches nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass der elektronisch wirksame Bereich ein organisches halbleitendes Matrixmaterial aufweist, welches mit zumindest einem n-Dotanden zur Veränderung der elektronischen Eigenschaften des halbleitenden Matrixmaterials unter Verwendung zumindest eines oder mehrerer der neutralen Metallkomplexe nach einem der Ansprüche 1 bis 23 dotiert ist.

30. Elektronisches Bauelement nach Anspruch 29 oder 30 in Form einer organischen lichtemittierenden Diode (OLED), einer photovoltaischen Zelle, einer organischen Solarzelle, einer organischen Diode oder eines organischen Feldeffekttransistors, bei dem das mit zumindest einem oder mehreren neutralen Metallkomplexen nach einem der Ansprüche 1 bis 23 dotierte halbleitende organische Material einen elektronisch funktionell wirksamen Teil des elektronischen Bauelementes darstellt.

31. Dotand zur Dotierung eines organischen halbleitenden Matrixmaterials, der eine Struktur aufweist, die ausgewählt ist aus der Gruppe von:

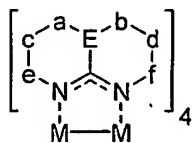


Typ 65a

20 wobei

- die Strukturelemente a-e die Bedeutung: a = $-\text{CR}_1\text{R}_2-$, b = $-\text{CR}_3\text{R}_4-$, c = $-\text{CR}_5\text{R}_6-$, d = $-\text{CR}_7\text{R}_8-$ und e = $-\text{CR}_9\text{R}_{10}-$ haben können, wobei R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} gleichzeitig oder unabhängig voneinander H, Alkyl mit C_1 - C_{20} , Cycloalkyl mit C_1 - C_{20} , Alkenyl mit C_1 - C_{20} , Alkinyl mit C_1 - C_{20} , Aryl, Heteroaryl, $-\text{NR}_2$ oder $-\text{OR}$ sind, vorzugsweise sind R_1 , R_3 , R_5 , R_7 , R_9 = H und R_2 , R_4 , R_6 , R_8 , R_{10} = Alkyl mit C_1 - C_{20} , Cycloalkyl mit C_1 - C_{20} , Alkenyl mit C_1 - C_{20} , Alkinyl mit C_1 - C_{20} , Aryl, Heteroaryl, $-\text{NR}_2$ oder $-\text{OR}$, oder
- wahlweise a oder b oder e oder d NR sein kann mit R = Alkyl mit C_1 - C_{20} , Cycloalkyl mit C_1 - C_{20} , Alkenyl mit C_1 - C_{20} , Alkinyl mit C_1 - C_{20} , Aryl, Heteroaryl, oder
- bei c C durch Si ersetzt ist,

- wobei die Bindungen b-d und c-e oder b-d und a-c gleichzeitig oder unabhängig voneinander ungesättigt sein können,
- wobei die Bindungen b-d, a-c und c-e gleichzeitig oder unabhängig voneinander Teil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- wobei die Bindungen b-d, a-c und c-e gleichzeitig oder unabhängig voneinander Teil eines aromatischen oder kondensierten aromatischen Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann,
- wobei das Atom E ein Hauptgruppenelement ist, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe N, P, As, Sb, ohne auf diese beschränkt zu sein,
- wobei das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines aromatischen Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann,
- wobei das Metall M ein Übergangsmetall ist, vorzugsweise W oder Mo;

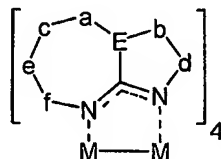


Typ 65b

wobei

- die Strukturelemente a-f die Bedeutung: a = $-\text{CR}_1\text{R}_2-$, b = $-\text{CR}_3\text{R}_4-$, c = $-\text{CR}_5\text{R}_6-$, d = $-\text{CR}_7\text{R}_8-$, e = $-\text{CR}_9\text{R}_{10}-$ und f = $\text{CR}_{11}\text{R}_{12}$ haben können, wobei $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6, \text{R}_7, \text{R}_8, \text{R}_9, \text{R}_{10}, \text{R}_{11}$ und R_{12} Wasserstoff, Alkyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Cycloalkyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Alkenyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Alkynyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Aryl, Heteroaryl, $-\text{NR}_2$ oder $-\text{OR}$ sind, vorzugsweise sind $\text{R}_1, \text{R}_3, \text{R}_5, \text{R}_7, \text{R}_9, \text{R}_{11} = \text{H}$ und $\text{R}_2, \text{R}_4, \text{R}_6, \text{R}_8, \text{R}_{10}, \text{R}_{12} = \text{Alkyl mit } \text{C}_1\text{-C}_{20}, \text{Cycloalkyl mit } \text{C}_1\text{-C}_{20}, \text{Alkenyl mit } \text{C}_1\text{-C}_{20}, \text{Alkynyl mit } \text{C}_1\text{-C}_{20}, \text{Aryl, Heteroaryl, } -\text{NR}_2 \text{ oder } -\text{OR}$, wobei hiervon die Struktur 65b mit $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6, \text{R}_7, \text{R}_8, \text{R}_9, \text{R}_{10}, \text{R}_{11}$ und $\text{R}_{12} = \text{H}$ ausgenommen ist, oder
- bei den Strukturelementen c und/oder d C durch Si ersetzt sein kann, oder
- wahlweise a oder b oder e oder f NR sein kann mit $\text{R} = \text{Alkyl mit } \text{C}_1\text{-C}_{20}, \text{Cycloalkyl mit } \text{C}_1\text{-C}_{20}, \text{Alkenyl mit } \text{C}_1\text{-C}_{20}, \text{Alkynyl mit } \text{C}_1\text{-C}_{20}, \text{Aryl, Heteroaryl, oder}$
- wahlweise a und f oder b und e NR sein können mit $\text{R} = \text{Alkyl mit } \text{C}_1\text{-C}_{20}, \text{Cycloalkyl mit } \text{C}_1\text{-C}_{20}, \text{Alkenyl mit } \text{C}_1\text{-C}_{20}, \text{Alkynyl mit } \text{C}_1\text{-C}_{20}, \text{Aryl, Heteroaryl,}$
- wobei die Bindungen a-c, b-d, c-e und d-f, aber nicht gleichzeitig a-c und c-e und nicht gleichzeitig b-d und d-f ungesättigt sein können,
- wobei die Bindungen a-c, b-d, c-e und d-f Teil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- die Bindungen a-c, b-d, c-e und d-f Teil eines aromatischen oder kondensierten aromatischen Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann,
- wobei das Atom E ein Hauptgruppenelement ist, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe N, P, As, Sb, ohne auf diese beschränkt zu sein,

- wobei das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- 5 - das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines aromatischen Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann,
- wobei das Metall M ein Übergangsmetall, vorzugsweise W oder Mo ist;

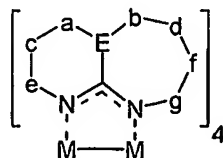


Typ 65c

wobei

- die Strukturelemente a-f die Bedeutung: a = $-\text{CR}_1\text{R}_2-$, b = $-\text{CR}_3\text{R}_4-$, c = $-\text{CR}_5\text{R}_6-$, d = $-\text{CR}_7\text{R}_8-$, e = $-\text{CR}_9\text{R}_{10}-$ und f = $\text{CR}_{11}\text{R}_{12}$ haben können, wobei $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6, \text{R}_7, \text{R}_8, \text{R}_9, \text{R}_{10}, \text{R}_{11}$ und R_{12} gleichzeitig oder unabhängig voneinander H, Alkyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Cycloalkyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Alkenyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Alkynyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Aryl, Heteroaryl, $-\text{NR}_2$ oder $-\text{OR}$ sein kann; vorzugsweise ist $\text{R}_1, \text{R}_3, \text{R}_5, \text{R}_7, \text{R}_9, \text{R}_{11} = \text{H}$ und $\text{R}_2, \text{R}_4, \text{R}_6, \text{R}_8, \text{R}_{10}, \text{R}_{12} =$ Alkyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Cycloalkyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Alkenyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Alkynyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Aryl, Heteroaryl, $-\text{NR}_2$ oder $-\text{OR}$, oder
- bei c oder e C durch Si ersetzt sein kann, oder
- 30 - wahlweise a oder b oder d oder f NR sein kann mit $\text{R} =$ Alkyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Cycloalkyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Alkenyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Alkynyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Aryl, Heteroaryl, oder

- wahlweise a und d oder b und f NR sein können mit R = Alkyl mit C₁-C₂₀, Cycloalkyl mit C₁-C₂₀, Alkenyl mit C₁-C₂₀, Alkynyl mit C₁-C₂₀, Aryl, Heteroaryl,
- wobei die Bindungen a-c, c-e, e-f und b-d, aber nicht gleichzeitig a-c, c-e und e-f und nicht gleichzeitig a-c und c-e und nicht gleichzeitig c-e und e-f ungesättigt sein können,
- wobei die Bindungen a-c, c-e, e-f und b-d Teil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- die Bindungen a-c, c-e, e-f und b-d Teil eines aromatischen oder kondensierten aromatischen Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann,
- wobei das Atom E ein Hauptgruppenelement ist, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe N, P, As, Sb, ohne auf diese beschränkt zu sein,
- wobei das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines aromatischen Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann,
- wobei das Metall M ein Übergangsmetall ist, vorzugsweise W oder Mo; oder



Typ 65d

- 5 - wobei die Strukturelemente a-g die Bedeutung: a = -
CR₁R₂-, b = -CR₃R₄-, c = -CR₅R₆-, d = -CR₇R₈-, e = -
CR₉R₁₀-, f = CR₁₁R₁₂ und g = CR₁₃R₁₄ haben können, wobei
R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃ und
R₁₄ gleichzeitig oder unabhängig voneinander H, Alkyl
mit C₁-C₂₀, Cycloalkyl mit C₁-C₂₀, Alkenyl mit C₁-C₂₀,
Alkynyl mit C₁-C₂₀, Aryl, Heteroaryl, -NR₂ oder -OR
10 sein kann; vorzugsweise ist R₁, R₃, R₅, R₇, R₉, R₁₁, R₁₃
= H und R₂, R₄, R₆, R₈, R₁₀, R₁₂, R₁₄ = Alkyl mit C₁-C₂₀,
Cycloalkyl mit C₁-C₂₀, Alkenyl mit C₁-C₂₀, Alkynyl mit
C₁-C₂₀, Aryl, Heteroaryl, -NR₂ oder -OR, oder
15 - bei c, d und f, jedoch nicht d und f gleichzeitig, C
durch Si ersetzt sein kann, oder
- wahlweise a oder b oder e oder g NR sein kann mit R =
Alkyl mit C₁-C₂₀, Cycloalkyl mit C₁-C₂₀, Alkenyl mit
C₁-C₂₀, Alkynyl mit C₁-C₂₀, Aryl, Heteroaryl, oder
- wahlweise a und g oder b und e NR sein können mit R =
20 Alkyl mit C₁-C₂₀, Cycloalkyl mit C₁-C₂₀, Alkenyl mit
C₁-C₂₀, Alkynyl mit C₁-C₂₀, Aryl, Heteroaryl,
- wobei die Bindungen a-c, c-e, b-d, d-f und f-g, aber
nicht gleichzeitig a-c und c-e, und nicht gleichzei-
tig b-d, d-f und f-g, und nicht gleichzeitig b-d und
25 d-f, und nicht gleichzeitig d-f und f-g, ungesättigt
sein können,
- wobei die Bindungen a-c, c-e, b-d, d-f und f-g Teil
eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein
können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N,
30 P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- die Bindungen a-c, c-e, b-d, d-f und f-g Teil eines
aromatischen oder kondensierten aromatischen Ringsy-
stems sein können, welches auch die Heteroelemente O,
S, Se, N, enthalten kann,

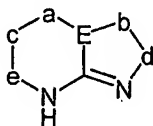
- wobei das Atom E ein Hauptgruppenelement ist, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe N, P, As, Sb, ohne auf diese beschränkt zu sein,
 - wobei das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
 - das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines aromatischen Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann
 - wobei das Metall M ein Übergangsmetall ist, vorzugsweise W oder Mo.
32. Verfahren zur Herstellung eines Dotanden nach Anspruch 31, welches die Schritte umfaßt:
- (a) Umsetzen eines anorganischen Metallsalzes des Zentralatoms M mit einer freien Base eines in Anspruch 38 definierten Liganden in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines Reduktionsmittels und Erhitzen zum Rückfluß,
 - (b) Isolierung des erhaltenen Dotanden-Produkts nach der Umsetzung und Trocknung.
33. Verfahren nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel Ether, ein aromatisches Lösungsmittel oder eine Mischung derselben ist.
34. Verfahren nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, daß der Ether Dialkylether, cyclischer Ether, cyclischer und/oder offenkettiger Polyether ist.
35. Verfahren nach einem der Ansprüche 32 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel ein unedles Metall ist.

36. Verfahren nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, daß das unedle Metall Natrium, Kalium und/oder Cäsium ist.

5

37. Verfahren nach einem der Ansprüche 32 bis 36, dadurch gekennzeichnet, daß die Isolierung durch Kristallisation, Ausfällen und/oder Sublimation erfolgt.

- 10 38. Ligand für einen Metallkomplex, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



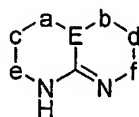
Typ 65a`

15

wobei

- 20 - die Strukturelemente a-e die Bedeutung: a = $-\text{CR}_1\text{R}_2-$, b = $-\text{CR}_3\text{R}_4-$, c = $-\text{CR}_5\text{R}_6-$, d = $-\text{CR}_7\text{R}_8-$ und e = $-\text{CR}_9\text{R}_{10}-$ haben können, wobei R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} gleichzeitig oder unabhängig voneinander H, Alkyl mit C_1 - C_{20} , Cycloalkyl mit C_1 - C_{20} , Alkenyl mit C_1 - C_{20} , Alkinyl mit C_1 - C_{20} , Aryl, Heteroaryl, $-\text{NR}_2$ oder $-\text{OR}$ sind, vorzugsweise sind R_1 , R_3 , R_5 , R_7 , R_9 = H und R_2 , R_4 , R_6 , R_8 , R_{10} = Alkyl mit C_1 - C_{20} , Cycloalkyl mit C_1 - C_{20} , Alkenyl mit C_1 - C_{20} , Alkinyl mit C_1 - C_{20} , Aryl, Heteroaryl, $-\text{NR}_2$ oder $-\text{OR}$, wobei hiervon die Struktur 65a` mit R_1 bis R_{10} = H ausgenommen ist, wobei hiervon die Struktur 65a` mit R_1 und R_2 = Aryl ausgenommen ist, wobei in der Struktur 65a` R_1 und R_{10} stets H sind, oder
- 25
- 30 - wahlweise a oder b oder e oder d NR sein kann mit R = Alkyl mit C_1 - C_{20} , Cycloalkyl mit C_1 - C_{20} , Alkenyl mit C_1 - C_{20} , Alkinyl mit C_1 - C_{20} , Aryl, Heteroaryl, oder

- wahlweise a und d oder b und e NR sein können mit R = Alkyl mit C₁-C₂₀, Cycloalkyl mit C₁-C₂₀, Alkenyl mit C₁-C₂₀, Alkynyl mit C₁-C₂₀, Aryl, Heteroaryl, oder
- bei c C durch Si ersetzt ist,
- 5 - wobei die Bindungen b-d und c-e oder b-d und a-c gleichzeitig oder unabhängig voneinander ungesättigt sein können, wobei die Bindungen b-d, a-c und c-e gleichzeitig oder unabhängig voneinander Teil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein können,
- 10 - welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, wobei hiervon der Ligand mit c-e = cyclohexyl und cyclohexenyl ausgenommen ist, oder
- wobei die Bindungen b-d, a-c und c-e gleichzeitig oder unabhängig voneinander Teil eines aromatischen
- 15 oder kondensierten aromatischen Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann, wobei hiervon der Ligand bei dem b-d, a-c und c-e Bestandteil von Benzen sind ausgenommen
- 20 ist,
- wobei das Atom E ein Hauptgruppenelement ist, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe N, P, As, Sb, ohne auf diese beschränkt zu sein,
- wobei das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil
- 25 eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines aromatischen Ringsystems sein kann, welches auch die
- 30 Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann,
- wobei das Metall M ein Übergangsmetall ist, vorzugsweise W oder Mo;



Typ 65b`

wobei

- die Strukturelemente a-f die Bedeutung: a = $-\text{CR}_1\text{R}_2-$, b = $-\text{CR}_3\text{R}_4-$, c = $-\text{CR}_5\text{R}_6-$, d = $-\text{CR}_7\text{R}_8-$, e = $-\text{CR}_9\text{R}_{10}-$ und f = $\text{CR}_{11}\text{R}_{12}$ haben können, wobei $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6, \text{R}_7, \text{R}_8, \text{R}_9, \text{R}_{10}, \text{R}_{11}$ und R_{12} Wasserstoff, Alkyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Cycloalkyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Alkenyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Alkynyl mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Aryl, Heteroaryl, $-\text{NR}_2$ oder $-\text{OR}$ sind, vorzugsweise sind $\text{R}_1, \text{R}_3, \text{R}_5, \text{R}_7, \text{R}_9, \text{R}_{11} = \text{H}$ und $\text{R}_2, \text{R}_4, \text{R}_6, \text{R}_8, \text{R}_{10}, \text{R}_{12} = \text{Alkyl mit } \text{C}_1\text{-C}_{20}, \text{Cycloalkyl mit } \text{C}_1\text{-C}_{20}, \text{Alkenyl mit } \text{C}_1\text{-C}_{20}, \text{Alkynyl mit } \text{C}_1\text{-C}_{20}, \text{Aryl, Heteroaryl, } -\text{NR}_2 \text{ oder } -\text{OR}$, wobei hiervon die Struktur 65b mit $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6, \text{R}_7, \text{R}_8, \text{R}_9, \text{R}_{10}, \text{R}_{11}$ und $\text{R}_{12} = \text{H}$ ausgenommen ist, wobei hiervon der Ligand mit $\text{R}_9, \text{R}_{10}, \text{R}_{11}$, und $\text{R}_{12} = \text{Phenyl, Methyl, Allyl, RSCH}_2-$ und ROCH_2- ausgenommen ist, wobei hiervon der Ligand mit $\text{R}_9 = \text{Phenyl, R}_{10} = \text{H, R}_{11} = \text{Phenyl, R}_{12} = \text{H}$ ausgenommen ist, wobei hiervon der Ligand mit $\text{R}_1 = \text{Phenyl}$ ausgenommen ist, wobei hiervon der Ligand mit $\text{R}_5, \text{R}_6, \text{R}_7, \text{R}_8 = \text{Phenoxy}$ ausgenommen ist oder
- bei den Strukturelementen c und/oder d C durch Si ersetzt sein kann, oder
- wahlweise a oder b oder e oder f NR sein kann mit $\text{R} = \text{Alkyl mit } \text{C}_1\text{-C}_{20}, \text{Cycloalkyl mit } \text{C}_1\text{-C}_{20}, \text{Alkenyl mit } \text{C}_1\text{-C}_{20}, \text{Alkynyl mit } \text{C}_1\text{-C}_{20}, \text{Aryl, Heteroaryl, oder}$
- wahlweise a und f oder b und e NR sein können mit $\text{R} = \text{Alkyl mit } \text{C}_1\text{-C}_{20}, \text{Cycloalkyl mit } \text{C}_1\text{-C}_{20}, \text{Alkenyl mit } \text{C}_1\text{-C}_{20}, \text{Alkynyl mit } \text{C}_1\text{-C}_{20}, \text{Aryl, Heteroaryl,}$
- wobei die Bindungen a-c, b-d, c-e und d-f, aber nicht gleichzeitig a-c und c-e und nicht gleichzeitig b-d und d-f ungesättigt sein können,
- wobei die Bindungen a-c, b-d, c-e und d-f Teil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein kön-

nen, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder

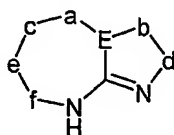
- die Bindungen a-c, b-d, c-e und d-f Teil eines aromatischen oder kondensierten aromatischen Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann, wobei hiervon der Ligand bei dem a-c, b-d, c-e und d-f Bestandteil von Benzen sind ausgenommen ist,

- wobei das Atom E ein Hauptgruppenelement ist, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe N, P, As, Sb, ohne auf diese beschränkt zu sein,

- wobei das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, ausgenommen hiervon ist der Ligand mit a-E-b = Bestandteil von cyclopentyl sowie pyranyl mit R₉ bis R₁₂ = alkyl, oder

- das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines aromatischen Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann,

- wobei das Metall M ein Übergangsmetall, vorzugsweise W oder Mo ist;



Typ 65c`

25 wobei

- die Strukturelemente a-f die Bedeutung: a = -CR₁R₂-, b = -CR₃R₄-, c = -CR₅R₆-, d = -CR₇R₈-, e = -CR₉R₁₀- und f = CR₁₁R₁₂ haben können, wobei R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ und R₁₂ gleichzeitig oder unabhängig voneinander H, Alkyl mit C₁-C₂₀, Cycloalkyl mit C₁-C₂₀, Alkenyl mit C₁-C₂₀, Alkynyl mit C₁-C₂₀, Aryl, Heteroaryl, -NR₂ oder -OR sein kann; vorzugsweise ist R₁, R₃, R₅, R₇, R₉, R₁₁ = H und R₂, R₄, R₆, R₈, R₁₀, R₁₂ = Al-

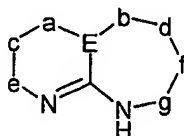
30

kyl mit C₁-C₂₀, Cycloalkyl mit C₁-C₂₀, Alkenyl mit C₁-C₂₀, Alkynyl mit C₁-C₂₀, Aryl, Heteroaryl, - NR₂ oder - OR, wobei hiervon der Ligand mit R₁ bis R₁₂ = H ausgenommen ist, oder

- 5 - bei c oder e C durch Si ersetzt sein kann, oder
- wahlweise a oder b oder d oder f NR sein kann mit R = Alkyl mit C₁-C₂₀, Cycloalkyl mit C₁-C₂₀, Alkenyl mit C₁-C₂₀, Alkynyl mit C₁-C₂₀, Aryl, Heteroaryl, oder
- wahlweise a und d oder b und f NR sein können mit R =
- 10 Alkyl mit C₁-C₂₀, Cycloalkyl mit C₁-C₂₀, Alkenyl mit C₁-C₂₀, Alkynyl mit C₁-C₂₀, Aryl, Heteroaryl,
- wobei die Bindungen a-c, c-e, e-f und b-d, aber nicht gleichzeitig a-c, c-e und e-f und nicht gleichzeitig a-c und c-e und nicht gleichzeitig c-e und e-f ungesättigt sein können,
- 15 - wobei die Bindungen a-c, c-e, e-f und b-d Teil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- 20 - die Bindungen a-c, c-e, e-f und b-d Teil eines aromatischen oder kondensierten aromatischen Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann, ausgenommen hiervon ist der Ligand mit E=N und gleichzeitig e-f und/oder b-d Teil
- 25 von Benzen oder Naphthalen, ausgenommen hiervon ist der Ligand mit E= N und gleichzeitig R₇ = R₈ = Phenyl, ausgenommen hiervon ist der Ligand mit E=N und R₃ = Phenyl, Benzyl
- wobei das Atom E ein Hauptgruppenelement ist, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe N, P, As, Sb, ohne auf diese beschränkt zu sein, wobei hiervon der Ligand mit E=N und gleichzeitig dem Siebenring mit mehr als
- 30 einer ungesättigten Bindung ausgenommen ist
- wobei das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil
- 35 eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein

kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder

- das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines aromatischen Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann,
- wobei das Metall M ein Übergangsmetall ist, vorzugsweise W oder Mo; oder



Typ 65d`

10 wobei

- die Strukturelemente a-g die Bedeutung: a = $-\text{CR}_1\text{R}_2-$, b = $-\text{CR}_3\text{R}_4-$, c = $-\text{CR}_5\text{R}_6-$, d = $-\text{CR}_7\text{R}_8-$, e = $-\text{CR}_9\text{R}_{10}-$, f = $\text{CR}_{11}\text{R}_{12}$ und g = $\text{CR}_{13}\text{R}_{14}$ haben können, wobei $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6, \text{R}_7, \text{R}_8, \text{R}_9, \text{R}_{10}, \text{R}_{11}, \text{R}_{12}, \text{R}_{13}$ und R_{14} gleichzeitig oder unabhängig voneinander H, Alkyl mit C_1 - C_{20} , Cycloalkyl mit C_1 - C_{20} , Alkenyl mit C_1 - C_{20} , Alkinyl mit C_1 - C_{20} , Aryl, Heteroaryl, $-\text{NR}_2$ oder $-\text{OR}$ sein kann; vorzugsweise ist $\text{R}_1, \text{R}_3, \text{R}_5, \text{R}_7, \text{R}_9, \text{R}_{11}, \text{R}_{13} = \text{H}$ und $\text{R}_2, \text{R}_4, \text{R}_6, \text{R}_8, \text{R}_{10}, \text{R}_{12}, \text{R}_{14} = \text{Alkyl mit C}_1\text{-C}_{20}, \text{Cycloalkyl mit C}_1\text{-C}_{20}, \text{Alkenyl mit C}_1\text{-C}_{20}, \text{Alkinyl mit C}_1\text{-C}_{20}, \text{Aryl, Heteroaryl, } -\text{NR}_2 \text{ oder } -\text{OR, oder}$
- bei c, d und f, jedoch nicht d und f gleichzeitig, C durch Si ersetzt sein kann, oder
- wahlweise a oder b oder e oder g NR sein kann mit $\text{R} = \text{Alkyl mit C}_1\text{-C}_{20}, \text{Cycloalkyl mit C}_1\text{-C}_{20}, \text{Alkenyl mit C}_1\text{-C}_{20}, \text{Alkinyl mit C}_1\text{-C}_{20}, \text{Aryl, Heteroaryl, oder}$
- wahlweise a und g oder b und e NR sein können mit $\text{R} = \text{Alkyl mit C}_1\text{-C}_{20}, \text{Cycloalkyl mit C}_1\text{-C}_{20}, \text{Alkenyl mit C}_1\text{-C}_{20}, \text{Alkinyl mit C}_1\text{-C}_{20}, \text{Aryl, Heteroaryl, oder}$
- wobei die Bindungen a-c, c-e, b-d, d-f und f-g, aber nicht gleichzeitig a-c und c-e, und nicht gleichzeitig b-d, d-f und f-g, und nicht gleichzeitig b-d und d-f, und nicht gleichzeitig d-f und f-g, ungesättigt

sein können, ausgenommen ist der Ligand, bei dem b-d und f-g gleichzeitig ungesättigt sind,

- wobei die Bindungen a-c, c-e, b-d, d-f und f-g Teil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- die Bindungen a-c, c-e, b-d, d-f und f-g Teil eines aromatischen oder kondensierten aromatischen Ringsystems sein können, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann, ausgenommen ist der Ligand, bei dem c-e und f-g gleichzeitig Teil eines Benzene-ringes sind
- wobei das Atom E ein Hauptgruppenelement ist, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe B, C, N, O, Si, P, S, As, Se, Sb, Te, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe S, Se, N, P, ohne auf diese beschränkt zu sein,
- wobei das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn enthalten kann, oder
- das Strukturelement a-E-b wahlweise Bestandteil eines aromatischen Ringsystems sein kann, welches auch die Heteroelemente O, S, Se, N, enthalten kann
- wobei das Metall M ein Übergangsmetall ist, vorzugsweise W oder Mo.

39. Verwendung eines Liganden nach Anspruch 38 in einem Verfahren zur Herstellung eines Dotanden nach einem der Ansprüche 32-37.